

Este exemplar corresponde a
redação final da tese defendida
pela aluna Alba Rosa Lopez Parola
e aprovada pela comissão
 julgadora.

fm. Jul V. Jahn 28-1-85

" EFEITO FOTOACÚSTICO À BAIXAS TEMPERATURAS "

ALBA ROSA LÓPEZ PARADA

Orientador: José Carlos Valladão de Mattos

Trabalho apresentado ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, para obtenção do grau de Mestre em Ciências.

- Agosto 1985 -

A mis padres,
Domingo y Pilar con
amor y consideracion.

A G R A D E C I M E N T O S

- Ao Prof. José Carlos Valladão de Mattos pela orientação, dedicação, apoio e entusiasmo durante o desenvolvimento deste trabalho.
- A pós-graduação do Instituto de Física da UNICAMP, à CAPES e TELEBRÁS pelo apoio financeiro.
- A todos os membros da secretaria e administração do LPD.
- Ao técnico Antonio Jorge Mendes pela ajuda e colaboração no início deste trabalho.
- Ao Pedrinho e membros da oficina mecânica.
- Aos membros do LPD, João Hermes, Ary, Márcia, Sueli, Barney, Mecchi e Dina.
- Aos colegas Douglas, Aldionso, Roseclêa, Celso, Ayrton, Maria, Fernando, Glória e cia.
- A Su pela paciência na datilografia.
- Aos professores e todos aqueles que de alguma maneira colaboraram com o desenvolvimento deste trabalho e porventura eu tenha esquecido de mencionar.

ABSTRACT

Photoacoustic Effect has being used to study optical and thermal properties of many types of materials as solids, semisolids, liquids and gases. For low temperatures the experimental chamber needs to have special desing. The photoacoustic cell is used in combination whith a cryostat. to allow the sample temperature variation. The cell is constructed acording to Helmholtz resonator model. It consist of two chambers conected together by a narrow tube. One chamber is the sample chamber, in thermal contact with a cold finger and the other is the microphone chamber kept at room temperature. The cell characterizatuion has been made using a carbon sample. We have done scanning of the modulation frequency of the exciting lighth, sample temperature variation, and pressure variation of the gas inside the cell for diferent kinds of gases. In this work we discuss the Photoacoustic Effect Theory in solids and the characteristics of the cell we have projected and constructed to study optical and thermal properties of some ,aterials. We have done some preliminar measuraments on : depth profiling in GaAs sample with double structure to allow a precise depth reference ; light absortion by a GaAlAs sample ; phase transition in LiNH_4SO_4 (LAS) sample in the temperature range 140 K to 330 K as examples of projects to be developed in the near future.

R E S U M O

O Efeito Fotoacústico tem sido usado no estudo de propriedades ópticas e térmicas de vários tipos de materiais , sólidos , semisólidos , líquidos e gasosos . À baixas temperaturas a câmara experimental requer um projeto especial . A célula fotoacústica é usada em combinação com um criostato de dedo frio , para permitir que se varie a temperatura da amostra e , consiste em uma câmara para a amostra e outra para o microfone separadas por um duto de ligação . A Célula é construída dentro do modelo de ressonador de Helmholtz . A sua caracterização foi feita usando-se uma amostra de carvão , variando-se a frequência de modulação da luz excitadora , temperatura da amostra , e pressão e tipo de gas contido na célula . As células projetadas e construídas ao longo deste trabalho de tese , foram utilizadas para o estudo de propriedades ópticas e térmicas de alguns materiais. Foram feitas algumas medidas preliminares em: estudos de perfil de profundidade de uma amostra de GaAs com estrutura dupla epitaxial ,utilizando as células simples construídas; absorção óptica da luz incidente em uma amostra de GaAlAs ; e transição de fase de uma amostra de LiNH_4SO_4 (LAS) no intervalo de temperatura de 140 K a 330 K , usando a célula para baixas temperaturas , como exemplo de projetos e estudos a serem desenvolvidos em um futuro próximo.

Í N D I C E

Índice

Introdução	1
CAPÍTULO I - Teoria do Efeito Fotoacústico	7
- Equações de Difusão Térmica	7
- Distribuição de temperatura na célula	12
- Produção do sinal acústico	17
- Sólidos opticamente transparentes	23
- Sólidos opticamente opacos	25
 CAPÍTULO II - Células Fotoacústicas	 28
- Células fotoacústicas simples	31
- Células fotoacústicas como ressonador de Helmholtz	37
- Dependência da frequência de ressonância com os parâmetros geométricos da célula fotoacústica	40
- Célula fotoacústica como ressonador de Helmholtz para baixas temperaturas	47
 CAPÍTULO III - Algumas Aplicações	 61
- Medidas de transição de fase em sólidos	61
- Calorimetria de Precisão	66
 APÊNDICE A	 68
 REFERÊNCIAS	 76

I N T R O D U Ç Ã O

O efeito fotoacústico foi detectado pela primeira vez em 1880 por Alexandre Graham Bell¹. Numa experiência ele descobriu que um feixe de luz solar periodicamente modulado, incidindo sobre uma amostra colocada em uma célula fechada, produzia um som audível por intermédio de um tubo de escuta. Mais tarde Tyndall², Röntgen³, Rayleigh⁴ e outros observaram e estudaram o efeito fotoacústico em gases. Na época o efeito foi chamado de efeito opticoacústico e foi visto apenas como uma curiosidade sem valor prático.

Para evitar confusões com o efeito acústicoóptico, no qual um feixe de Laser interage com ondas acústicas em um cristal o efeito ópticoacústico passou a ser chamado, na literatura, de efeito fotoacústico.

Posteriormente o efeito fotoacústico passou a ser muito usado como técnica de análise espectroscópica de absorção em gases. Mais recentemente, foi utilizado por L. Krenzer e K. Patel⁵, no estudo de poluentes gasosos e por M. Robin⁶ que realizou estudos em fotoquímica e efeitos cinéticos em gases.

Embora a técnica de fotoacústica em gases tenha sido completamente desenvolvida, o efeito fotoacústico em sólidos e líquidos ficou esquecido por um bom tempo. Por volta de 1973, A. Rosencwaig⁷, J.G. Parker⁸ e A. Gersho⁹ reativaram a técnica de espectroscopia fotoacústica, em particular, para sólidos, desenvolvendo a teoria do efeito fotoacústico nesses materiais e estudaram propriedades ópticas e térmicas em sólidos, não acessíveis por técnicas de espectroscopia de absor

ção convencionais. A teoria do efeito fotoacústico será apresentada, em parte, no capítulo I deste trabalho.

A espectroscopia fotoacústica tornou-se uma ferramenta muito útil para pesquisa e análise de materiais, não só nas áreas de física e química, como também, nas áreas de biologia e medicina, permitindo estudar materiais gasosos, sólidos e amorfos, opacos ou transparentes.

Para o estudo de absorção em sólidos, usando o efeito fotoacústico, a amostra é colocada dentro de uma câmara fechada contendo ar ou outros gases, e um microfone sensível, formando assim, uma célula fotoacústica. A amostra é iluminada com luz monocromática modulada mecanicamente por um 'chopper'. Se a amostra absorve alguma luz incidente algum nível de energia é excitado, e esse nível subsequentemente relaxará sua energia para o meio.

A maneira mais comum de relaxação da energia luminosa absorvida é através do aquecimento da amostra, ou por alguma outra forma não radioativa. Assim, a excitação óptica periódica da amostra resulta em uma flutuação periódica da sua temperatura, a qual é cedida em forma de calor para o gás em contato com a amostra. Este processo resulta em uma oscilação periódica da pressão do gás dentro da célula, que é detectada por um microfone, como um sinal acústico. Uma outra forma de relaxação é por um mecanismo puramente mecânico originando-se da dilatação e posterior contração da amostra. A contribuição deste mecanismo para o sinal acústico é praticamente desprezível, já que, para a maioria dos sólidos, seus coeficientes de dilatação térmica têm valores muito pequenos.

Considerações experimentais e teóricas mostram que a principal fonte de sinal acústico na célula

é devida à flutuação periódica da temperatura do sólido para o gás em contato com a amostra, causada pela excitação periódica da luz modulada incidente. Apenas uma relativamente fina camada de gás adjacente à superfície do sólido responde termicamente à flutuação periódica da temperatura da amostra. Esta camada de gás pode, então, ser considerada como um pistão oscilante, atuando sobre o restante do gás na célula, produzindo uma onda acústica que é detectada pelo microfone. Desse modo, a magnitude das flutuações de pressão na célula, proporcionais à quantidade de calor produzido pelo sólido devido à absorção da luz incidente, nos dá uma correspondência direta entre a intensidade do sinal fotoacústico observado e a quantidade de luz absorvida pela amostra.

Em espectroscopia fotoacústica, o espectro de fotoabsorção é obtido registrando-se o sinal do microfone em função da energia da luz incidente na amostra, desde que a intensidade do sinal fotoacústico é proporcional à quantidade de luz absorvida pela mesma. Além disso, como só a luz absorvida pela amostra pode produzir o sinal acústico, a luz espalhada que frequentemente causa sérios problemas em espectroscopia convencional é usualmente um efeito desprezível em espectroscopia fotoacústica.

O sistema de detecção acústica da energia absorvida pela amostra é composto de três partes principais: uma fonte de radiação que pode ser um Laser ou uma lâmpada acoplada a um monocromador; uma célula fotoacústica ou câmara experimental, onde são colocados a amostra e o microfone; e finalmente um sistema de registro de dados na saída de um amplificador 'lock-in', utilizado para a medida do sinal proveniente do microfone. O sistema assim descrito é esquematizado na figura 1.

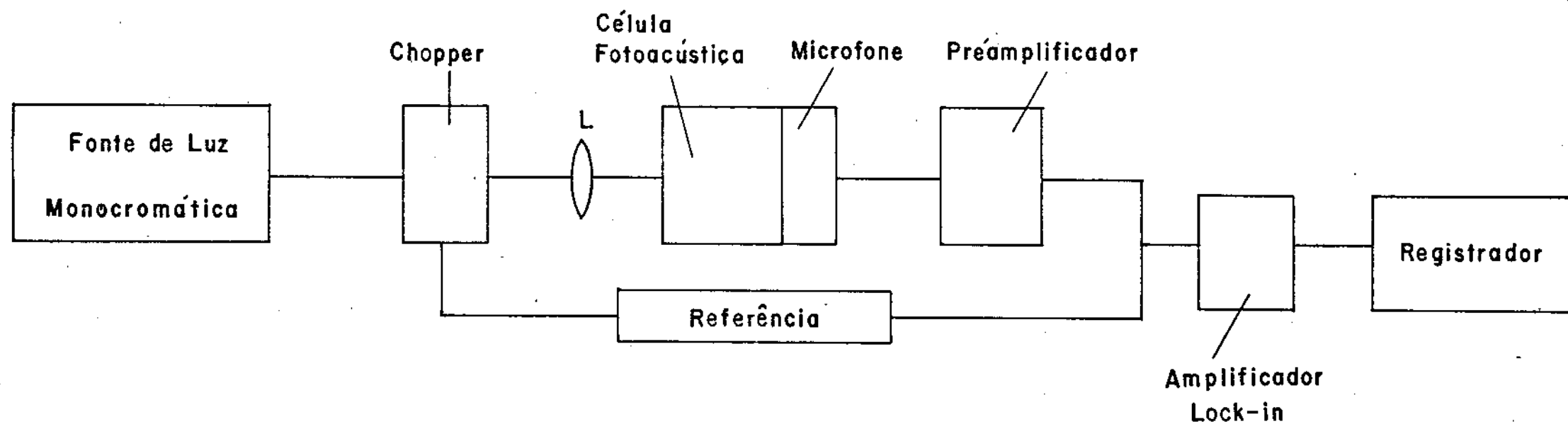


FIG. 1 - Sistema de detecção fotoacústica.

A técnica de fotoacústica tornou-se um método muito eficiente e conveniente para estudos de absorção óptica, investigações calorimétricas, estudos de transição de fase líquido-sólido e de estrutura cristalina de vários tipos de amostras. A motivação principal para a utilização desta técnica deveu-se ao fato de o sinal fotoacústico conter informações sobre a absorção óptica e sobre as propriedades térmicas da amostra estudada. Além disto é possível obter-se informações sobre os parâmetros térmicos do gás contido na célula, e em alguns casos, informações sobre os parâmetros térmicos do substrato da amostra como na microscopia fotoacústica.

Apesar de possibilitar um grande número de aplicações, as medidas usualmente restringem-se às condições de temperatura ambiente. Entretanto, há importantes medidas de coeficiente de absorção óptica e de parâmetros térmicos e de transporte que requerem medidas em função da temperatura da amostra.

Uma possível maneira de se projetar células fotoacústicas que possibilitam variação de temperatura da amostra, é separar o volume que contém o microfone do volume que contém a amostra a ser estudada, mantendo-se este último em contato em um criostato de dedo frio, usando-se líquidos criogênicos para possibilitar a variação de sua temperatura. A célula como um todo deve ser preenchida com gás hélio, de forma a evitar-se o congelamento do mesmo às baixas temperaturas. Estas células com volumes separados e conectados por um duto, são do tipo ressonadores de Helmholtz. A teoria relativa à estas células ressonantes será apresentada no capítulo II.

Faz parte deste trabalho, a construção e caracterização de células fotoacústicas simples para o

estudo do efeito fotoacústico à temperatura ambiente e, construção e caracterização de uma célula fotoacústica com características de ressonador de Helmholtz, para uso à baixas temperaturas bem como algumas aplicações que serão vistas no capítulo III.

C A P Í T U L O I

Teoria do Efeito Fotoacústico em Sólidos

Equações de Difusão Térmica

O modelo unidimensional da flutuação da temperatura ocorrida dentro da célula fotoacústica resultante da energia absorvida da luz incidente pelo sólido, foi desenvolvido por Allan Rosencwaig. Sabe-se que qualquer luz absorvida pelo sólido é convertida em parte ou totalmente em calor por processo não radiativo ocorrido dentro do sólido, isto nos dá uma correspondência com a espectroscopia comum.

O sólido com coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$ é iluminado uniformemente com um feixe de luz de comprimento de onda λ (monocromático), cuja intensidade é modulada no tempo com uma frequência f , usando-se um modulador mecânico (chopper). O sólido que absorve a radiação incidente está em contato com um gás transparente (não absorvente). A relaxação não radiativa do sólido iluminado, causa uma modulação harmônica da temperatura na superfície do sólido e conseqüentemente na temperatura do gás adjacente à superfície do sólido que é detectada pelo microfone na célula.

Neste modelo considera-se uma célula fotoacústica cilíndrica simples, com diâmetro D e comprimento L . Assume-se que o comprimento L da célula é muito pequeno comparado com o comprimento de onda do sinal acústico detectado e que o microfone detectará a variação média da pressão produzida na célula devido a flutuação de temperatura do sólido em contato com o gás da célula. Considera-se a amostra (o sólido) como sendo um disco de diâmetro D e espessura l , colocada na direção \vec{y} (como

mostra a figura 1.1), com uma face em contato com o suporte ou substrato de espessura l_s e a outra face em contato com a coluna de gás ou ar dentro da célula. O comprimento da coluna de gás ou ar dentro da célula mede então,

$$l_g = L - l - l_s$$

Assume-se também que o gás e o substrato são transparentes, isto é, não absorvem luz.

Definem-se os seguintes parâmetros:

K_i = condutividade térmica do material i (cal/cm seg $^{\circ}$ C)

ρ_i = densidade do material i (g/cm³)

C_i = calor específico do material i (cal/g $^{\circ}$ C)

$\beta_i = K_i / \rho_i C_i$ = difusividade térmica do material i (cm²/seg)

$A_i = (\omega / 2\beta_i)^{1/2}$ = coeficiente de difusão térmica do material i (cm⁻¹)

$\mu_i = 1/A_i$ = comprimento de difusão térmica do material i (cm)

Onde i tem os sub-índices a , g e s , para a amostra, gás e suporte respectivamente e $\omega = 2\pi f$ é a frequência de modulação da luz incidente na amostra (rad/seg).

A luz monocromática modulada com frequência ω e com comprimento de onda λ , incidente na amostra tem intensidade dada por:

$$I = 1/2 I_0 (1 + \cos \omega t) \quad (1.1)$$

onde I_0 é o fluxo incidente da luz monocromática (W/cm²).

Sendo $\alpha(\lambda)$ o coeficiente de absorção óptica da amostra (cm⁻¹), para o comprimento de onda λ ; Temos que a variação de calor na amostra devido ao processo de relaxação

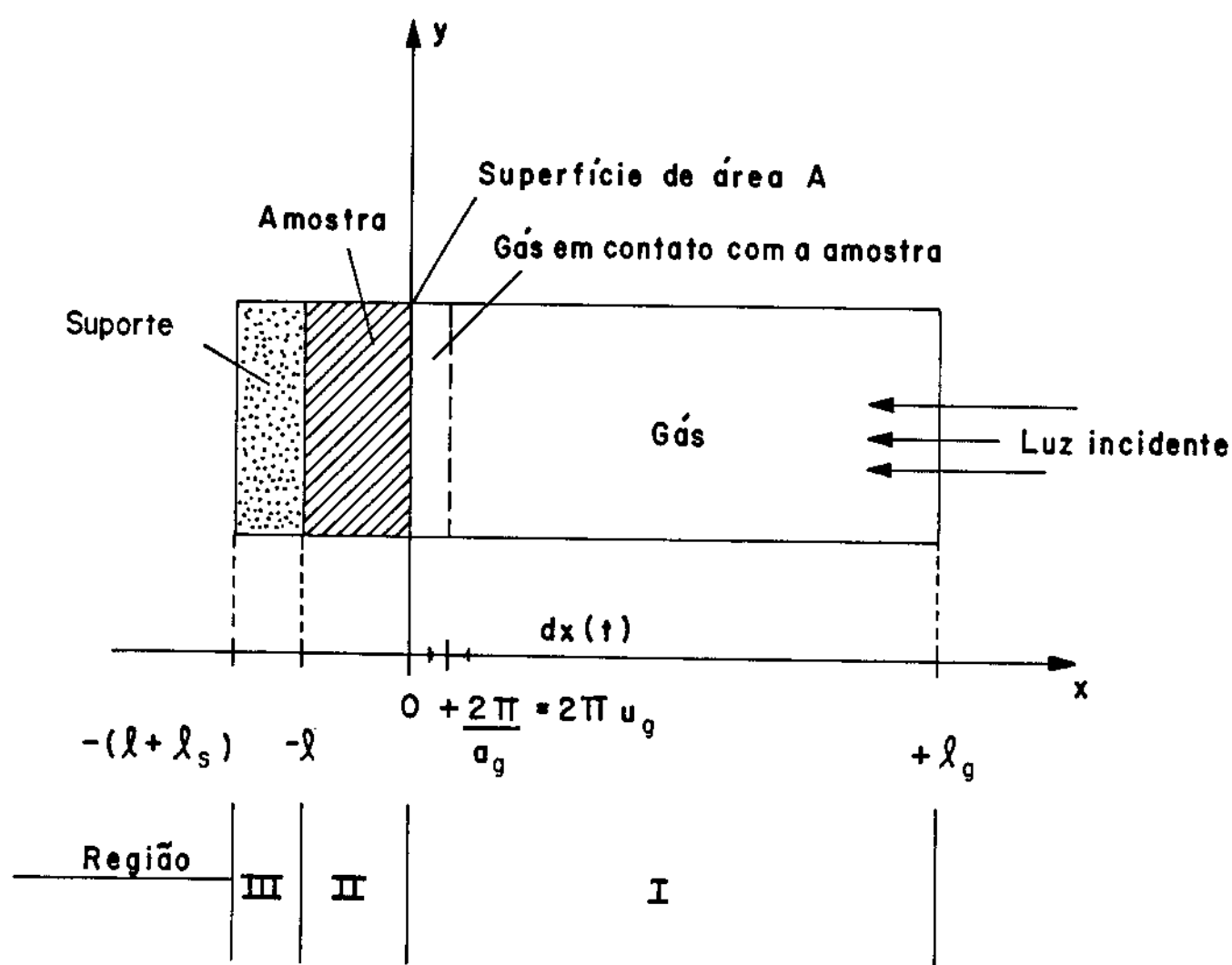


Fig. 1.1 - Modelo unidimensional para o efeito fotoacústico em sólidos.

não radiativa, isto é, a densidade de calor produzida por qualquer ponto x da amostra devido a luz absorvida é dada por:

$$\dot{H}(x,t) = 1/2 \eta I_0 \alpha e^{\alpha x} (1 + \cos \omega t) \quad (1.2)$$

ou ainda

$$\dot{H}(x,t) = 1/2 \eta I_0 \alpha e^{\alpha x} \operatorname{Re} (1 + e^{i \omega t}) \quad (1.3)$$

onde x é um número negativo pois está num intervalo de $x=0$ a $x=-1$ como mostra a figura 1.1, o ponto da superfície em que a luz incide está em $x=0$, e onde η é a eficiência do processo de relaxação não radiativa. Assume-se $\eta=1$, supondo que toda a luz absorvida pelo sólido é convertida em calor pelo processo de relaxação não radiativa ($\eta=1$ é adequado para sólidos à temperatura ambiente).

Usando a lei de Fick, ou seja, aplicando a equação de transferência de calor, obtemos a equação de difusão térmica para cada uma das regiões consideradas na célula fotoacústica que são:

Região I: para $0 \leq x \leq l_g$ (gás)

$$\frac{\partial^2 \phi_g(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_g} \frac{\partial \phi_g(x,t)}{\partial t} = 0 \quad (1.4 a)$$

Região II: para $-1 \leq x \leq 0$ (amostra)

$$\frac{\partial^2 \phi_a(x,t)}{\partial x^2} - \frac{1}{\beta_a} \frac{\partial \phi_a(x,t)}{\partial t} = - \frac{\dot{H}(x,t)}{k_a}$$

$$\frac{\partial^2 \phi_a}{\partial x^2} (x,t) = \frac{1}{\beta_a} \frac{\partial}{\partial t} \phi_a (x,t) - A e^{\alpha x} (1 + e^{i\omega t}) \quad (1.4 b)$$

$$\text{onde } A = \frac{\alpha I_0}{2 k_a}$$

Região III: Para $-(1+l_s) \leq x \leq 1$ (substrato)

$$\frac{\partial^2 \phi_s}{\partial x^2} (x,t) - \frac{1}{\beta_s} \frac{\partial}{\partial t} \phi_s (x,t) = 0 \quad (1.4 c)$$

onde a função $\phi_i (x,t)$ é a temperatura.

A parte real das soluções de $\phi (x,t)$ das equações diferenciais acima é a solução fisicamente interessante e representa a temperatura na célula em relação à temperatura ambiente como uma função da posição e do tempo, de maneira que a temperatura na célula pode ser escrita como

$$T (x,t) = \text{Re} (\phi (x,t)) + \phi_0 \quad (1.5)$$

onde ϕ_0 é a temperatura ambiente.

A solução específica das soluções com condições de contorno apropriadas é obtida impondo-se a continuidade da temperatura e do fluxo de calor nas condições de contorno para $x=0$ e $x=-1$ e assume-se que a temperatura nas paredes da célula é a temperatura ambiente em $x=l_g$ e $x=-1-l_s$. Esta aproximação é adequada para paredes metálicas da célula, mas em qualquer outro caso de diferente material não afeta a solução final da variação de pressão acústica no gás da célula, que ocasiona o sinal acústico. Finalmente, assume-se que as dimensões

da célula são suficientemente pequenas para se desprezar o fluxo de calor por convecção no gás, até que seja atingido o estado de equilíbrio.

Distribuição de Temperatura na Célula

A solução geral para $\phi(x,t)$ na célula fotoacústica obtida das soluções das equações de difusão para cada uma das regiões da célula (ver apêndice A), desprezando-se a situação transitória, isto é, na condição de equilíbrio é dada por:

Na Região I do gás para $0 \leq x \leq l_g$

$$\phi(x,t) = (1 - x/l_g)\theta_0 + \theta \exp(-\sigma_g x + i\omega t) \quad (1.6)$$

Na Região II da amostra para $-1 \leq x \leq 0$

$$\phi(x,t) = e_1 + e_2 x + d e^{\alpha x} + (U e^{\sigma a x} + V e^{-\sigma a x} - E e^{\alpha x}) e^{i\omega t} \quad (1.7)$$

Na Região III do substrato para $-1-l_s \leq x \leq -1$

$$\phi(x,t) = \frac{1}{l_s} (x + 1 + l_s) W_0 + W \exp(\sigma_s (x + 1) + i\omega t) \quad (1.8)$$

onde W , U , V , E e θ são constantes complexas, e_1 , e_2 , d , W_0 e θ_0 são constantes reais e ainda

$$\sigma_j = (1 + i)A_j \quad \text{com} \quad A_j = (\omega/2\beta_j)^{1/2}$$

onde $j = a, s$ e g , isto é, amostra, substrato e gás respectivamente.

Particularmente θ e W representam as amplitudes complexas das temperaturas periódicas no contorno de contato do gás com a amostra em $x=0$ e da amostra com o substrato em $x=-1$, respectivamente.

Assume-se igual a zero a solução DC (contínua) nos extremos da célula no substrato e no gás, em relação à temperatura ambiente, já que considera-se que nestes extremos a temperatura é a temperatura ambiente. As quantidades E e d definem a componente DC (contínua) da temperatura em relação à temperatura ambiente nas faces da amostra para $x=-1$ e $x=0$, respectivamente. As quantidades E e d são determinadas pelas equações:

$$d = -A/\alpha^2 = -I_0/2k_a\alpha \quad \text{onde } A = I_0 \alpha/\gamma k_a \quad (1.9)$$

$$E = A/(\alpha^2 - \sigma_a^2) = \alpha I_0/2 k_a (\alpha^2 - \sigma_a^2) \quad (1.10)$$

Na solução geral foi omitida a componente exponencial crescente das soluções para o gás e para o substrato, porque para todas as frequências ω , de interesse, o comprimento de difusão térmica é pequeno demais comparado com o comprimento do material nos dois casos, isto é, $\mu_s \leq l_s$ e $\mu_g \leq l_g$ ($\mu_g \approx 0,02$ cm para $\omega = 630$ rad/seg. para o ar.) e desde que as componentes senoidais dessas soluções são suficientemente diminuídas, elas são efetivamente iguais a zero nas paredes da célula. Assim as componentes exponenciais crescentes da solução devem ter seus coeficientes iguais a zero para satisfazer a condição de contorno da temperatura nas paredes da célula fotoacústica.

As condições de continuidade do fluxo de calor e da temperatura nas superfícies da amostra são dadas por:

$$\phi_g(0,t) = \phi_a(0,t) \quad (1.11)$$

$$\phi_s(-1,t) = \phi_a(-1,t) \quad (1.12)$$

$$k_g \frac{\partial}{\partial x} \phi_g(0,t) = k_a \frac{\partial}{\partial x} \phi_a(0,t) \quad (1.13)$$

$$k_s \frac{\partial}{\partial x} \phi_s(-1,t) = k_a \frac{\partial}{\partial x} \phi_a(-1,t) \quad (1.14)$$

temos ainda nas extremidades da célula:

$$T_s(-l_g, t) = 0 \quad (1.15)$$

$$T_g(l_g, t) = 0 \quad (1.16)$$

Estas equações implicam que a temperatura de referência é a temperatura ambiente, e ainda os índices a, s e g identificam, amostra, substrato e gás respectivamente. Essas condições aplicam-se separadamente para a componente DC (contínua) e para a componente AC (senoidal) da solução de $\phi(x,t)$.

A aplicação das condições de contorno acima para as componentes DC (contínua) de $\phi(x,t)$ resulta nas equações abaixo:

$$\theta_0 = e_1 + d \quad (1.17)$$

$$w_0 = e_1 + e_2 l + d \exp(-\alpha l) \quad (1.18)$$

$$-(k_g/l_g) \theta_0 = k_a e_2 + k_a \alpha d \quad (1.19)$$

$$k_s/l_s W_0 = k_a e_2 + k_a \alpha d e^{-\alpha l} \quad (1.20)$$

Estas equações juntamente com a expressão para d , determinam os coeficientes e_1 , e_2 , w_0 e θ_0 para a componente independente do tempo da solução de $\phi(x,t)$ ver apêndice.

Para a componente AC (senoidal) temos as seguintes equações algébricas:

$$\theta = u + v - E \quad (1.21)$$

$$W = u e^{-\sigma_a l} + v e^{\sigma_a l} - E e^{-\alpha l} \quad (1.22)$$

$$-k_g \sigma_g \theta = k_a \sigma_a u - k_a \sigma_a v - k_a \alpha E \quad (1.23)$$

$$k_s \sigma_s W = u e^{-\sigma_a l} - k_a v e^{\sigma_a l} - k_a \alpha E e^{-\alpha l} \quad (1.24)$$

Estas equações juntamente com a expressão para E dada anteriormente, determinam, os coeficientes u , v , W e θ para a componente dependente do tempo da solução de $\phi(x,t)$, ver apêndice A. Assim as equações anteriores (1.17 a 1.20) nos permitem avaliar a distribuição de temperatura na célula, em termos dos parâmetros térmicos, ópticos e geométricos do sistema.

A solução explícita para θ , que é a amplitude de complexa da temperatura periódica na interface amostra-gás é dada por:

$$\theta = \frac{\alpha I_0}{2k_a(\alpha^2 - \sigma_a^2)} \left\{ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_a l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_a l} + 2(b-r)e^{-\alpha l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_a l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_a l}} \right\} \quad (1.25)$$

A solução explícita para θ_0 , que é a componente contínua da temperatura nesta interface é dada por:

$$\theta_0 = \frac{-I_0}{2k_a \alpha} \left\{ \frac{-\alpha l + (1-e^{-\alpha l})(1-R_{as} \alpha l_s)}{1 + R_{ga} l/l_g + R_{gs} l_s/l_g} \right\} \quad (1.26)$$

onde temos:

$$b = \frac{A_s k_s}{A_a k_a}, \quad g = \frac{A_g k_g}{A_a k_a}, \quad r = (1-i) \frac{\alpha}{2A_a}, \quad R_{ij} = \frac{k_i}{k_j},$$

$$\sigma_a = (1+i) A_a \quad (1.26 a)$$

Estas equações permitem avaliar, para parâmetros específicos, um número complexo com parte real θ_1 e parte imaginária θ_2 , determinando a fase e a amplitude da variação periódica da temperatura na superfície da amostra em $x=0$.

Assim a temperatura na superfície da amostra em $x=0$ é dada por:

$$T(0,t) = \phi + \theta_0 + \theta_1 \cos \omega t + \theta_2 \sin \omega t \quad (1.27)$$

onde ϕ é a temperatura ambiente nas paredes da célula e θ_0 é o incremento de temperatura devido à componente do estado estacionário do calor absorvido pela amostra.

Produção do Sinal Acústico

A flutuação periódica de calor proveniente do sólido para o gás circundante na célula fotoacústica é a principal fonte de sinal acústico do sistema. O processo periódico de difusão térmica produz uma variação periódica da temperatura no gás dada pela componente senoidal AC da solução da equação de Difusão Térmica (eq. 1.6).

$$\Phi_{AC}(x,t) = \theta \exp(-\sigma_g x + i\omega t) \quad (1.28)$$

Tomando-se a parte AC da eq. 1.27, obtém-se que a variação da temperatura do gás é dada por:

$$T_{AC}(x,t) = e^{-A_g x} \left\{ \theta_1 \cos(\omega t - A_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - A_g x) \right\} \quad (1.29)$$

onde θ_1 e θ_2 são as partes real e imaginária de θ definido anteriormente na eq. 1.25.

Pode-se ver na figura 1.2¹⁰ que a componente da temperatura dependente do tempo, no gás, diminui rapidamente para zero quando se afasta da superfície do sólido. Para uma distância da superfície do sólido dada por $2\pi/A_g \approx 2\pi\mu_g$ onde μ_g é o comprimento de difusão térmica do gás, não há efetivamente variação de temperatura no gás. Assim o resto da coluna de gás maior que μ_g atua como um pistão de gás mecânico devido à diferença periódica de pressão estabelecida na região em que $x < \mu_g$.

A temperatura média espacial do gás em função do tempo, assumindo as condições de contorno estabelecidas na câmara é dada por:

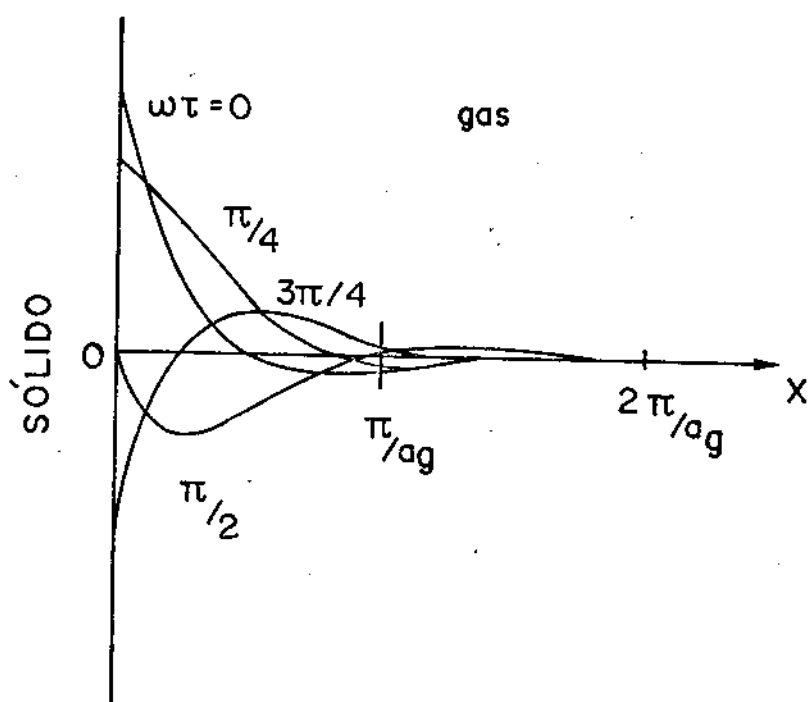


Fig. 1.2 - Distribuição da temperatura para vários ωt na camada de gas em contato com a superfície da amostra.

$$\bar{\Phi}(t) = (1/2 \pi \mu_g) \int_0^{2\pi \mu_g} \Phi_{AC}(x,t) dx \quad (1.30)$$

$$\bar{\Phi}(t) = (1/2\sqrt{2} \pi) \theta \exp^{i(\omega t - 1/4\pi)} \quad (1.31)$$

levando-se em conta que: $e^{-2\pi} \ll 1$.

Por causa dessa variação periódica da temperatura nessas condições o gás se contrai e expande periodicamente como um pistão acústico sobre o resto da coluna de gás, para x maior que o comprimento de difusão térmica do gás, produzindo uma variação de pressão acústica através de toda a coluna de gás. Argumento similar é usado, com sucesso, para a análise do sinal acústico produzido quando um condutor fino é periodicamente aquecido por uma corrente elétrica alternada¹¹.

O deslocamento desse pistão de gás causado pelo aquecimento periódico pode ser estudado usando a lei de gás ideal, isto é, $PV=nRT$. Para o início do processo de aquecimento periódico pode-se escrever $P_i V_i = nRT_i$ onde P_i é a pressão do gás no início do processo; $V_i = A \cdot 2\pi \mu_g$ é o elemento de volume inicial que responde como um pistão, onde A é a área da coluna de gás e $2\pi \mu_g$ é o comprimento dessa coluna; n é o número de moles correspondente a massa de gás no volume considerado; R é a constante de gás ideal e $T_i = T_0$ é a temperatura média DC nas condições consideradas que é igual a temperatura DC na superfície da amostra onde $T_0 = \Phi + \theta_0$.

Assim tem-se:

$$P_i A \cdot 2\pi \mu_g = nRT_0 \quad (1.32)$$

Após o aquecimento do gás, devido a relaxação não radiativa da amostra, pode-se escrever que $P_f V_f = nRT_f$, onde P_f é a pressão do gás que é igual a pressão inicial P_i ,

$V_f = A \, dx(t)$ é o volume após o processo onde $dx(t)$ é o deslocamento ocorrido pela variação de temperatura (fig.1.1); $T_f = \bar{\phi}$ é a temperatura média ao final do processo.

Assim tem-se:

$$P_i A \, dx(t) = nR\bar{\phi} \quad (1.33)$$

Igualando-se as duas expressões dadas pelas equações (1.32 e 1.33) obtém-se o deslocamento do pistão de gás

$$dx(t) = 2\pi\mu_g \frac{\bar{\phi}}{T_0} \quad (1.34)$$

ou

$$dx(t) = \theta\mu_g / \sqrt{2} T_0 e^{i(\omega t - 1/4 \pi)} \quad (1.35)$$

A equação (1.35) acima é satisfatória para descrever o deslocamento do pistão, levando-se em conta que $2\pi\mu_g$ é muito pequeno para altas frequências ($2\pi\mu_g \approx 0,1 \text{ cm}$ para $\omega / 2 \pi = 100 \text{ Hz}$).

Assumindo-se que o resto da coluna de gás responde à ação desse pistão adiabaticamente, a pressão acústica na célula devido ao deslocamento do pistão de gás deriva-se da lei de transformação adiabática,

$$PV^\gamma = \text{cte}$$

onde P é a pressão, V é o volume de gás na célula e γ é a razão dos calores específicos do gás $\gamma = C_p/C_v$. Então o incremento de pressão é:

$$dP(t) = \gamma P_0/V_0 dV = \gamma P_0/l_g dx(t) \quad (1.37)$$

onde P_0 e V_0 são a pressão do gás e o volume da célula onde está contido o gás, respectivamente, e dV é o incremento de volume, então:

$$dP(t) = Q e^{i(\omega t - \pi/4)} \quad (1.38)$$

onde

$$Q = \frac{\gamma P_0 \theta}{\sqrt{2} l_g A_g T_0} \quad (1.38a)$$

A variação da pressão $\Delta P(t)$ é dada pela parte real de $dP(t)$

$$\Delta P(t) = Q_1 \cos(\omega t - \pi/4) - Q_2 \sin(\omega t - \pi/4) \quad (1.39)$$

$$\Delta P(t) = q \cos(\omega t - \psi - \pi/4) \quad (1.40)$$

onde Q_1 e Q_2 são as partes real e imaginária de Q , respectivamente, e q e $-\psi$ são a magnitude e a fase de Q , isto é,

$$Q = Q_1 + iQ_2 = q \exp(-i\psi) \quad (1.41)$$

sendo Q a variação de pressão senoidal. Combinando as equações 1.25 e 1.38a tem-se a expressão para o sinal fotoacústico na célula:

$$Q = \frac{\alpha I_0 \gamma P_0}{2 \sqrt{2} K_a l_g A_g T_0 (\alpha^2 - \sigma_a^2)} \times \left\{ \frac{(r-1)(b+1) e^{\sigma_a l} - (r+1)(b-1) e^{-\sigma_a l} + 2(b-r) e^{-\alpha l}}{(g+1)(b+1) e^{\sigma_a l} - (g-1)(b-1) e^{-\sigma_a l}} \right\} \quad (1.42)$$

onde b , g , r e σ_a são definidos pelas expressões (1.26 a).

Para a temperatura ambiente pode-se escrever que $T_0 \approx \Phi$

Assim a equação de Q permite obter a magnitude e a fase da pressão de onda acústica produzida na célula pelo efeito fotoacústico, ou por outro lado, se se conhece a magnitude e a fase da pressão de onda acústica produzida por uma determinada amostra pode-se estudar características dessa amostra.

A expressão obtida para a variação de pressão dentro da célula fotoacústica $\Delta P(t)$ é difícil de interpretar devido à complicada expressão para Q dada pela eq. 1.42. Uma melhor e mais clara compreensão física pode ser obtida examinando-se casos especiais onde a expressão de Q torna-se relativamente simples. Estes casos especiais são agrupados de acordo com a transparência óptica dos sólidos, determinada pela relação do comprimento de absorção óptica dado por $\mu_\alpha = 1/\alpha$ para uma espessura da amostra igual a 1. Para cada categoria de transparência óptica consideram-se tres casos de acordo com a magnitude relativa do comprimento de difusão térmica μ_a da amostra, comparando com o comprimento geométrico da amostra 1 e o comprimento de absorção óptica μ_α .

Para os casos estudados a seguir, faz-se uso

de uma aproximação razoável, em que $g < b$ e $b \approx 1$, ou seja, $K_g A_g < K_s A_s$ e $K_s A_s \approx K_a A_a$, define-se também

$$Y = \frac{\gamma P_0 I_0}{2\sqrt{2} l_g T_0} \quad \mu_\alpha \approx 1/\alpha \quad (1.43)$$

onde α é o coeficiente de absorção óptica da amostra.

I. Sólidos Opticamente Transparentes ($\mu_\alpha > 1$)

Nestes casos a luz é parcialmente absorvida ao longo do comprimento l da amostra, e alguma luz é transmitida.

1.a) Sólidos Termicamente Finos ($\mu_a \gg 1$ e $\mu_a > \mu_s$)

Neste caso

$$e^{-\alpha l} \approx 1 - \alpha l ; e^{+\sigma_a l} \approx 1 ; |r| > 1$$

Assim obtém-se:

$$Q = \frac{Y}{2A_g A_s K_s} (\alpha - 2A_a b - i\alpha) ; Q \approx \frac{(1-i)\alpha l}{2A_g} (\mu_s/K_s) Y \quad (1.44)$$

O sinal acústico é então proporcional a $2l$ e como μ_s/A_g é proporcional a $1/f$, o sinal acústico tem uma dependência com f^{-1} . Para o caso de amostra termicamente fina onde $\mu_a \gg 1$, as propriedades térmicas do substrato são importantes na expressão de Q .

1.b) Sólidos Termicamente Finos ($\mu_a > 1$ e $\mu_a < \mu_\alpha$)

Aqui tem-se que:

$$e^{-\alpha l} \approx 1 - \alpha l \quad ; \quad e^{\pm \sigma_a l} \approx 1 \pm \sigma_a l \quad ; \quad |r| < 1$$

Assim obtem-se

$$Q = \frac{\alpha l y}{4 K_a A_g A_a^3 b} \left\{ (\alpha^2 + 2A_a^2) + i(\alpha^2 - 2A_a^2) \right\}$$

$$Q \approx \frac{(1-i) \alpha l}{2A_g} \left(\mu_s / K_s \right) y \quad (1.45)$$

Aqui o sinal acústico é novamente proporcional a αl , varia com f^{-1} e depende das propriedades térmicas do substrato.

Vê-se que as equações 1.44 e 1.45 são iguais.

1.c) Sólidos Termicamente Espessos ($\mu_a < 1$ e $\mu_a \ll \mu_\alpha$)

Para a expressão de Q tem-se

$$e^{-\alpha l} \approx 1 - \alpha l \quad ; \quad e^{-\sigma_a l} \approx 0 \quad ; \quad |r| \ll 1$$

Assim o sinal acústico é dado por:

$$Q \approx \frac{-i \alpha \mu_a}{2 A_g} \left(\mu_a / K_a \right) y \quad (1.46)$$

Neste caso o sinal é proporcional a $\alpha \mu_a$ em vez de αl , isto é, somente a luz absorvida dentro do comprimento de difusão térmica μ_a contribui para o sinal fotoacústico, apesar do fato de que a luz é absorvida ao longo de todo o comprimento l do sólido. Também, como $\mu_a < l$, as propriedades térmicas do substrato são substituídas pelas propriedades térmicas do sólido e neste caso a dependência do sinal fotoacústico com a frequência varia com $f^{-3/2}$.

II. Sólidos Opticamente Opacos ($\mu_a \ll l$)

Nestes casos a maior parte da luz incidente é absorvida pela amostra dentro de uma distância menor que o comprimento l da amostra e essencialmente nenhuma luz é transmitida.

2.a) Sólidos Termicamente Finos ($\mu_a \gg l$ e $\mu_a \gg \mu_\alpha$)

Para a expressão de Q tem-se:

$$e^{-\alpha l} \approx 0 \quad ; \quad e^{+\sigma_a l} \approx 1 \quad ; \quad |r| \gg 1$$

Assim obtem-se:

$$Q \approx \frac{(1 - i)}{2A_g} (\mu_s/K_s) y \quad (1.47)$$

Neste caso temos "opacidade" fotoacústica assim como opacidade óptica e o sinal fotoacústico é independente de α . Este seria o caso de um absorvedor preto como o carvão. O sinal fotoacústico é intenso ($1/\alpha l$ vezes maior que no

caso 1.a), depende das propriedades térmicas do substrato e varia com f^{-1} .

2.b) Sólidos Termicamente Espessos ($\mu_a < 1$ e $\mu_a > \mu_\alpha$)

Para a expressão do sinal fotoacústico tem-se

$$e^{-\alpha l} \approx 0 ; e^{-\sigma_a l} \approx 0 ; |r| > 1$$

Assim obtem-se

$$Q \approx \frac{Y}{2 A_g A_a K_a \alpha} (\alpha - 2 A_a - i \alpha)$$

$$Q \approx \frac{(1 - i)}{2 A_g} (\mu_a / K_a) Y \quad (1.48)$$

Esta expressão de Q é igual à obtida no caso anterior, mas os parâmetros térmicos do substrato são substituídos pelos parâmetros térmicos da amostra. Novamente o sinal acústico é independente de α e varia com f^{-1} .

2.c) Sólidos Termicamente Espessos ($\mu_a \ll 1$ e $\mu_a < \mu_\alpha$)

Neste caso tem-se

$$e^{-\alpha l} \approx 0 ; e^{-\sigma_a l} \approx 0 ; |r| < 1$$

Assim tem-se que a expressão de Q é dada por

$$Q \approx \frac{-i \alpha Y}{4 A_g A_a^3 K_a} (2 A_a - \alpha + i \alpha)$$

$$Q \approx \frac{-i \alpha \mu_a}{2 A_g} (\mu_a / K_a) Y \quad (1.50)$$

Este é um caso interessante e importante. Opticamente, trata-se de um sólido muito opaco ($\alpha l \gg 1$), mas enquanto $\alpha \mu_a < 1$ (ou seja $\mu_a < 1/\alpha$), este sólido não é fotoacusticamente opaco como no caso l.c, somente a luz absorvida dentro do comprimento de difusão térmica μ_a contribuirá para o sinal fotoacústico. Assim, mesmo que esse sólido seja opticamente opaco, o sinal fotoacústico será proporcional a $\alpha \mu_a$ como no caso l.c, e o sinal é também dependente das propriedades térmicas do sólido e varia com $f^{-3/2}$.

Assim, conhecendo-se o tipo de material a ser estudado, isto é, conhecendo-se os parâmetros térmicos da amostra, do substrato e do gás contido dentro da célula, bem como os parâmetros geométricos da amostra, podemos avaliar a intensidade do sinal fotoacústico em função da frequência de modulação da luz incidente, ou ainda da temperatura da amostra (dentro da célula), e ainda medindo-se a intensidade do sinal fotoacústico em função da frequência ou da temperatura, pode-se avaliar o coeficiente de absorção óptica da amostra estudada ou os seus parâmetros térmicos.

C A P Í T U L O I I

Células Fotoacústicas

A câmara experimental é uma secção contendo uma ou mais células fotoacústicas, dependendo se é usado um feixe de luz simples ou duplo, e todos os seus componentes ópticos. A célula fotoacústica geralmente inclui um microfone adequado com pré-amplificador e um compartimento para colocar a amostra.

Alguns critérios são considerados para o projeto das células fotoacústicas:

- Minimização de sinais acústicos estranhos, devido a interação do feixe de luz com as paredes, janelas e microfone dentro da célula;
- Isolamento acústico do meio externo do sistema;
- Minimização do volume interno de gás dentro da célula com o objetivo de obter melhor transferência do sinal gerado pela amostra até o microfone, tomando-se o devido cuidado para não atenuar este sinal;
- Configuração específica para a localização do microfone;
- Projetos acústicos para maximização do sinal acústico na célula, e isolamento das vibrações provenientes do laboratório.

O problema do isolamento acústico não é particularmente sério se é usado o método de detecção do sinal por um "lock-in", devem-se usar frequências de modulação da luz excitadora diferentes daquelas presentes no espectro da

cústico ou ruído do meio externo ao sistema.

A célula deve ser projetada com boa acústica e com paredes suficientemente grossas para se obter um bom isolamento acústico. Para minimizar qualquer sinal acústico proveniente de absorções espúrias nas paredes e na janela óptica da célula, devem-se providenciar janelas opticamente transparente ao comprimento de onda da luz utilizada para excitar a amostra e construir o corpo da célula de material polido como alumínio aço inóx, latão ou cobre polidos.

Embora as paredes dos materiais utilizados para as células, absorvam uma pequena fração da luz incidente e alguma luz seja espalhada, o resultado do sinal acústico será muito fraco tanto quanto maior seja a massa térmica da célula. Para uma massa térmica grande a absorção espúria na parede resulta em um aumento muito pequeno de temperatura na superfície, produzindo assim um pequeno sinal fotoacústico quase sempre desprezível.

Em relação aos microfones, vários tipos podem ser usados: microfones cilíndricos, planos e ou de eletreto que são encontrados no mercado. Quanto a câmara do microfone, pode ser junto à câmara da amostra fig. 2.1 ou, pode ser uma câmara separada da amostra, onde estas câmaras estão unidas por um pequeno duto funcionando como um ressonador de Helmholtz fig.2.2.

Pela teoria do efeito fotoacústico (eq. 1.42 Cap. I) o sinal fotoacústico aumenta quando se diminui a temperatura. Assim é interessante o uso das células fotoacústicas para baixas temperaturas, além do fato de permitir medidas de absorção óptica em função da temperatura, já que muitas amostras são melhor estudadas a baixas temperaturas. Essas células são usadas em criostatos ou dedos frios, mediante projetos

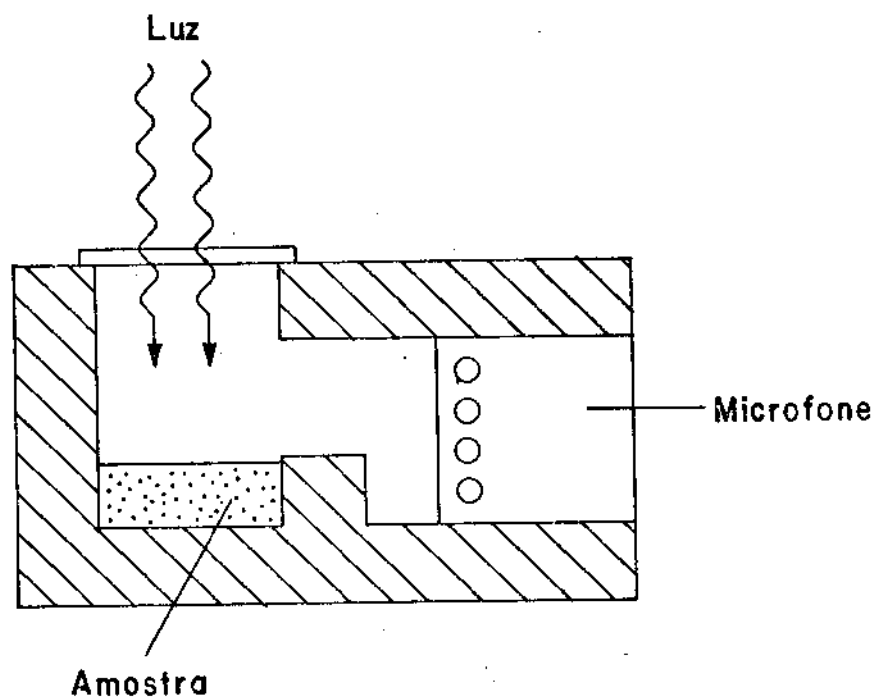


Fig. 2.1 - Célula fotoacústica simples.

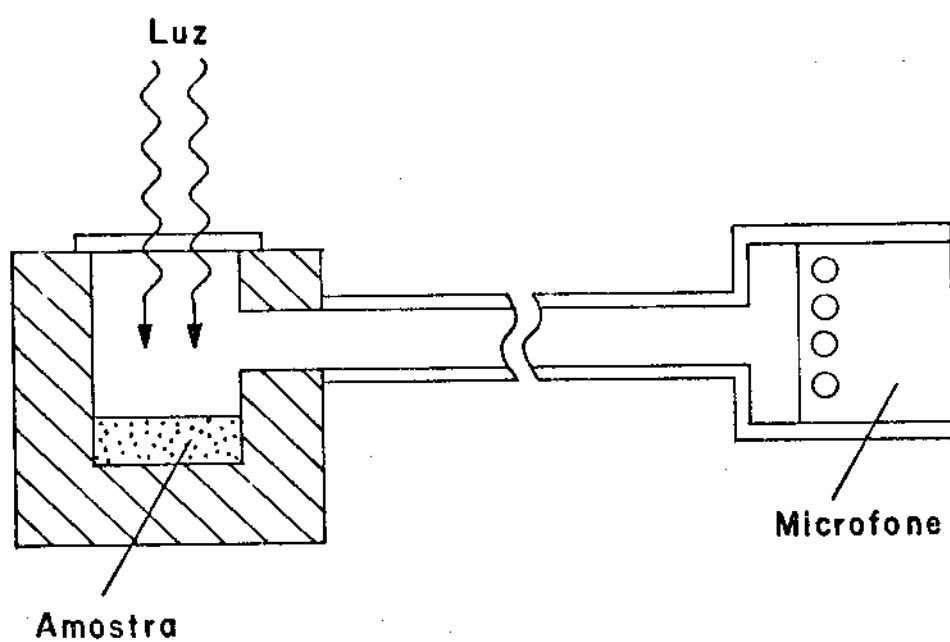


Fig. 2.2 - Célula fotoacústica ressonante.

de ressonadores de Helmholtz. Levando-se em conta a teoria do efeito fotoacústico são projetadas cuidadosamente levando-se em consideração que os microfones utilizados operam à temperatura ambiente pois a baixas temperaturas eles não funcionam. ¹¹⁻³³⁻³⁴

Faz parte deste trabalho a construção e caracterização de parâmetros físicos de algumas células fotoacústicas, simples e como ressonador de Helmholtz para baixas temperaturas e algumas aplicações;

Células Fotoacústicas Simples

Pela teoria do efeito fotoacústico em sólidos (eq. 1.42 Cap. I) temos que a expressão para o sinal fotoacústico é:

$$Q = \frac{\alpha I_0 \gamma P_0}{2 \sqrt{2} K_a l_g A_g T_0} \times \left\{ \frac{1}{(\alpha^2 - \sigma_a^2)} \left(\frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_a l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_a l} + 2(b-r)e^{-\alpha l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_a l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_a l}} \right) \right\} \quad (2.1)$$

onde

$$b = K_s A_s / K_a A_a ; g = K_g A_g / K_a A_a ; r = (1-i) \alpha / 2 A_a \text{ e } \sigma_a = (1+i) A_a \quad (2.1 a)$$

Os termos entre as chaves envolvem parâmetros específicos da amostra, gás e substrato, isto é, características especiais de cada um dos materiais, que conhecendo-se o sinal

fotoacústico gerado na célula, os parâmetros geométricos desta e as características do gás e do substrato nos permitem conhecer e estudar as amostras.

Analisando o primeiro termo como uma aproximação, nota-se na equação 2.1 que o sinal fotoacústico Q é inversamente proporcional ao volume do gás contido na célula ($Q \propto l_g^{-1}$), portanto, inversamente proporcional ao volume da célula. Assim, como já foi dito, é interessante minimizar o volume da célula para se obter a maximização do sinal fotoacústico.

Sendo o coeficiente de difusão térmica do material i (onde $i = a, g$ e s para a amostra, gás e substrato respectivamente) dado pela expressão:

$$A_i = (\omega / 2 \beta_i)^{1/2} \quad (\text{cap. I})$$

e sendo $\omega = 2\pi f$. Vemos que o sinal fotoacústico é inversamente proporcional a frequência f de modulação da luz incidente ($Q \propto \omega^{-1/2}$). Assim, quanto maior a frequência de modulação da luz incidente menor será o sinal fotoacústico detectado. Portanto, para células fotoacústicas simples (não ressonantes) o sinal fotoacústico terá maior intensidade quanto menor for a frequência de modulação da luz incidente.

Também, observamos na eq. 2.1 que o sinal fotoacústico Q é diretamente proporcional a intensidade da luz incidente na amostra ($Q \propto I_0$). Assim, quanto mais potente for a luz incidente maior será o sinal fotoacústico detectado.

Vemos ainda na eq. 2.1 que o sinal fotoacústico é inversamente proporcional à temperatura ($Q \propto T^{-1}$), assim é interessante estudar o efeito fotoacústico às baixas temperaturas, já que quanto menor for a temperatura maior será o sinal fotoacústico detectado. Tem-se que levar em conta que à

baixas temperaturas muitos gases congelam e ainda que muitas amostras respondem melhor à excitação quando se diminui a temperatura por isso, são construídas células fotoacústicas para baixas temperaturas como ressonadores de Helmholtz ligadas a sistemas de vácuo para efetuar a troca de gases. Diminuindo-se a temperatura das amostras podem-se estudar muitas características importantes delas.

12-33-34

CÉLULA 1 -

A célula 1 é representada nas figs. 2.3 e 2.4 foi construída com latão e janela de vidro, o microfone utilizado foi de eletreto, o volume interno da célula é de 396 mm^3 ($\approx 0,4 \text{ cm}^3$).

A figura 2.5 representa o sinal fotoacústico em função da frequência de modulação da luz incidente na amostra. Foi usada amostra de carvão em pó, comprimento da luz incidente $\lambda = 5145 \text{ Å}$, potência da luz incidente igual a 10^{-2} W .

CÉLULA 2 -

A célula 2 está representada pelas figs. 2.6 e 2.7, construída com latão e janela de vidro e utilizando um microfone de eletreto, o volume interno da célula é de 82 mm^3 .

A figura 2.8 representa o sinal fotoacústico em função da frequência de modulação da luz incidente, a amostra utilizada foi carvão em pó, comprimento da onda da luz incidente $\lambda = 5145 \text{ Å}$, potência da luz incidente igual a 0,1 watts.

CÉLULA 1

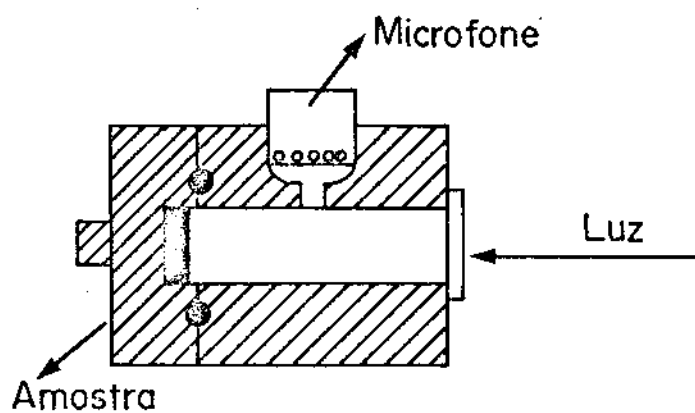


Fig. 2.3

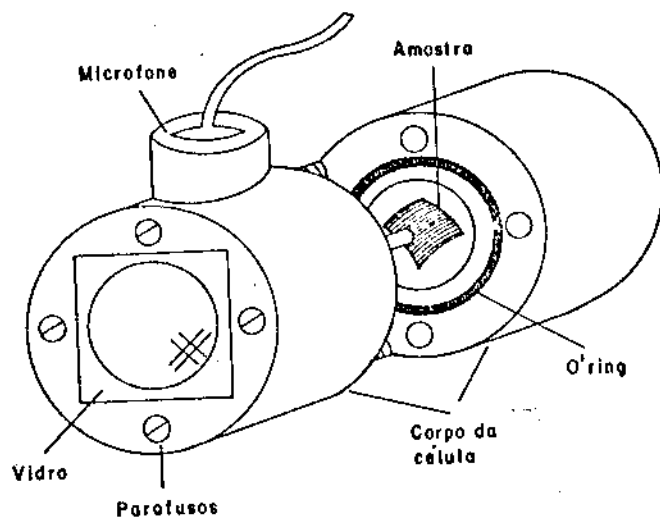


Fig. 2.4

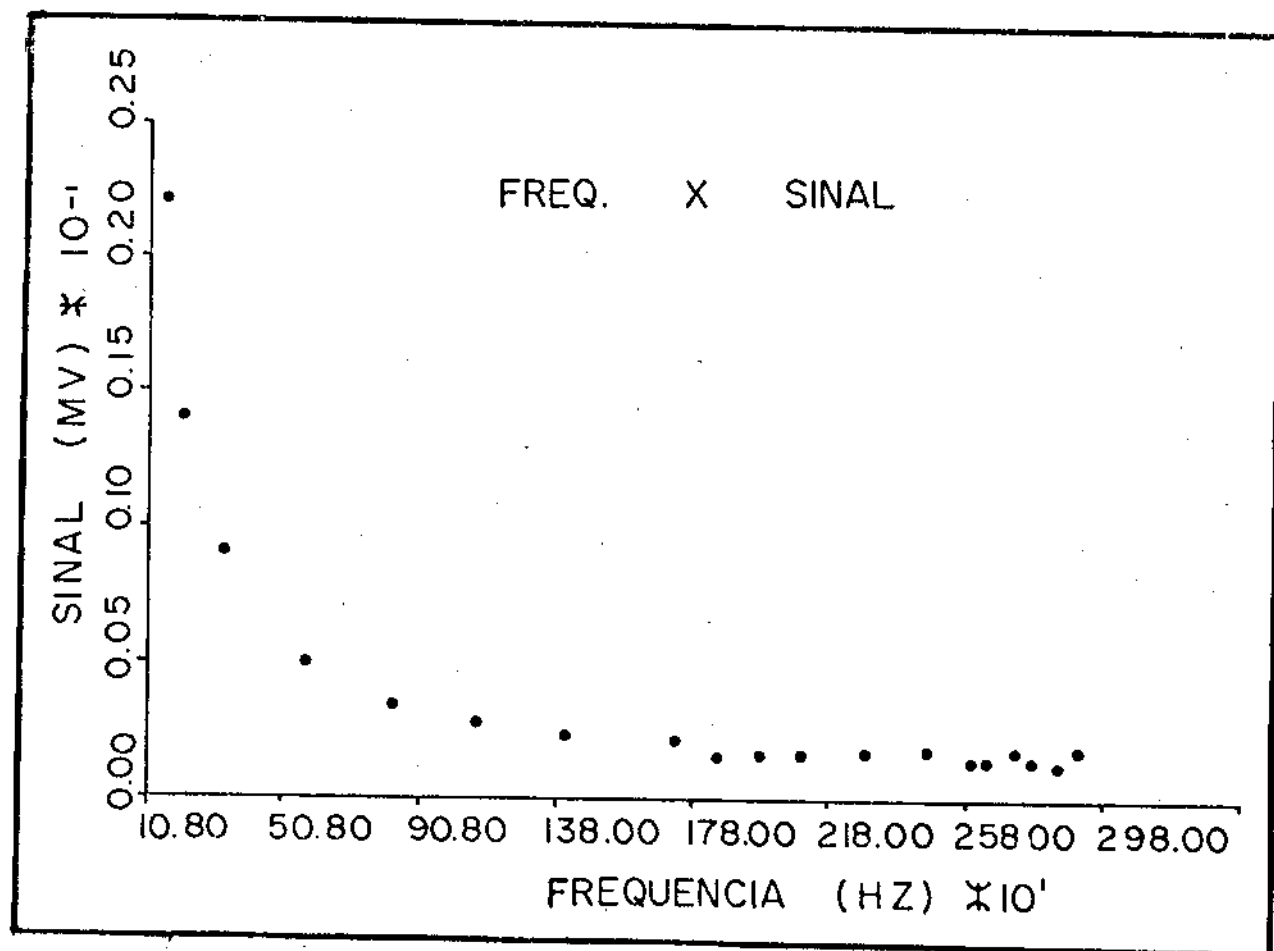


Fig. 2.5 - Sinal fotoacústico X frequência de modulação da luz incidente.

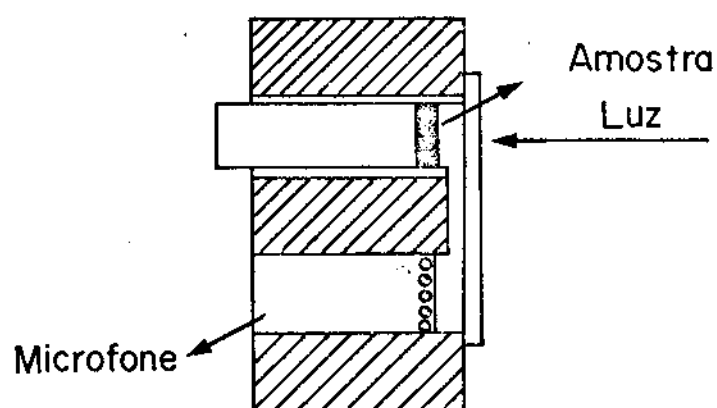


Fig. 2.6

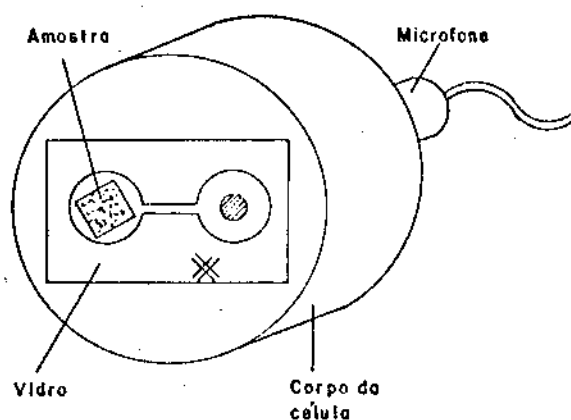
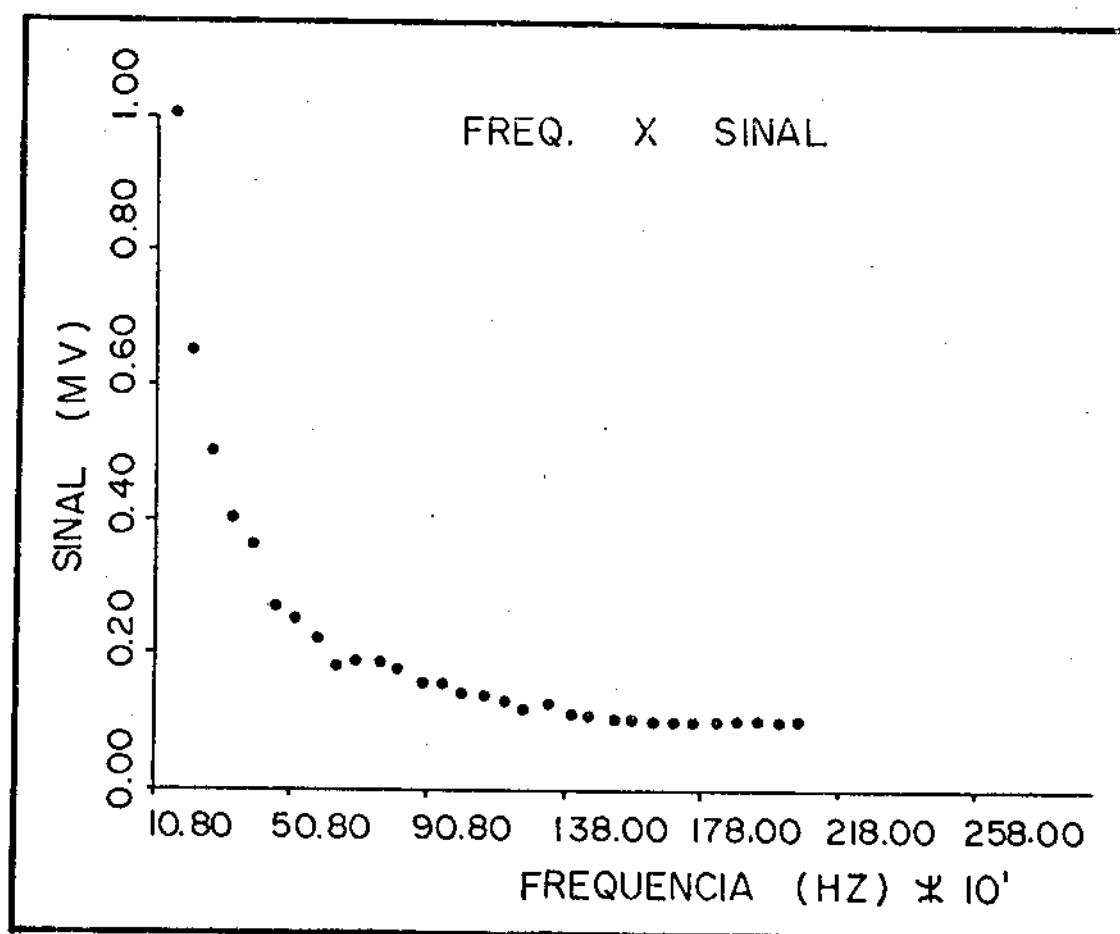


Fig. 2.7



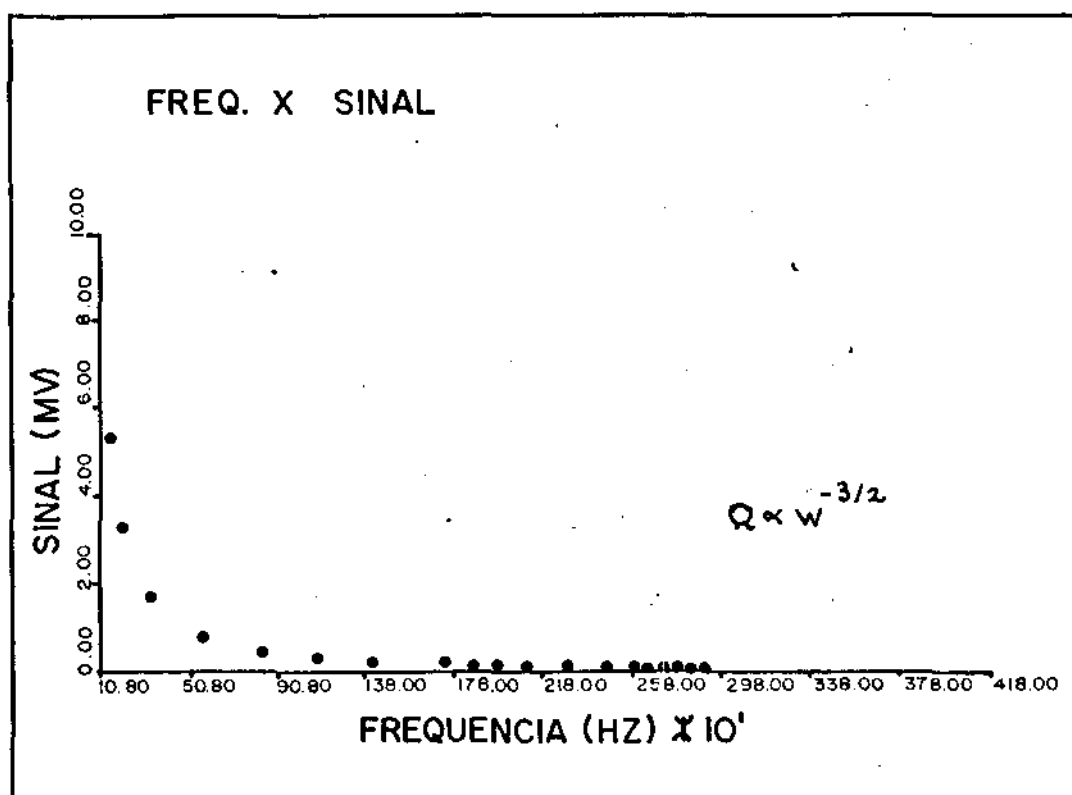


Fig. 2.10.A - Sinal fotoacustico em função da frequência
(calculado teórico) $Q \propto \omega^{-3/2}$

Célula de alta resolução¹². A célula 3 é representada pela figura 2.9. Esta célula foi construída de latão e foi usada uma janela de acrílico polida, a amostra é colocada em um pedaço de papel entre dois anéis de neopreno, contendo um pequeno furo para que o sinal fotoacústico possa ser transmitido até o microfone para ser detectado, o volume da célula foi reduzido ao máximo e tem 40 mm^3 .

A figura 2.10 mostra o sinal fotoacústico em função da frequência de modulação da luz incidente, foi utilizada uma amostra de carvão mineral, comprimento de onda da luz incidente $\lambda = 5145 \text{ Å}$ e potência da luz incidente igual a 0,3 watts.

A Figura 2.10.A mostra o sinal fotoacústico Q em função da frequência $\omega^{-3/2}$, calculado teoricamente para comparação com os resultados obtidos nas figuras correspondentes as células 1, 2 e 3.

Célula Fotoacústica como Ressonador de Helmholtz

Como já foi visto no capítulo anterior e pela equação 2.1 deste capítulo, o sinal fotoacústico em uma célula usada para estudar amostras sólidas varia com o inverso do volume do gás contido dentro da célula, tenta-se assim, minimizar este volume, tomando-se cuidado para não minimizar esse volume ao ponto de que o sinal fotoacústico produzido pela amostra sofra atenuação pelas paredes da célula antes de ser detectado pelo microfone. Para prevenir este problema, todas

as áreas através das quais a onda de pressão acústica passa, devem ser suficientemente largas comparadas com o comprimento da onda acústica, para que permitam a sua passagem com a mínima dissipação de energia da onda pelas paredes da célula. Para evitar esse tipo de problema e maximizar o sinal fotoacústico constroem-se mediante projeto apropriado células acusticamente ressonantes, chamadas ressonadores de Helmholtz.¹³⁻²⁸

As células fotoacústicas construídas como ressonadores de Helmholtz são geralmente usadas para estudar o efeito fotoacústico à baixas temperaturas, uma vez que os microfones não funcionam nestas temperaturas.

Tem-se então um recipiente fechado contendo um volume de ar, ou de outro gás, que está ligado a uma fonte de ruído (sinal) que é a amostra que está produzindo uma onda de pressão acústica devido a excitação periódica dela, formando um sistema sonoro. Esse recipiente é formado por duas câmaras ligadas por um duto ou tubo, onde a onda de pressão acústica gerada numa das câmaras se propaga ao longo do duto até a outra câmara. Uma das câmaras contém a amostra que produzirá a onda de pressão acústica que será transferida para o gás em forma de calor ocasionando variação de pressão, e a outra câmara contém o microfone que registra essa variação de pressão com a mesma intensidade que ela é produzida.

A figura 2.11 mostra uma célula fotoacústica como um ressonador.

Mediante um projeto apropriado da área e do comprimento do duto de ligação e do volume das câmaras a maximização da onda de pressão acústica é obtida. Assim tem-se um sistema com propriedades de frequência definidas independentemente do meio externo. Na presença de uma fonte de ruído o gás contido dentro da célula vibra com uma amplitude independente

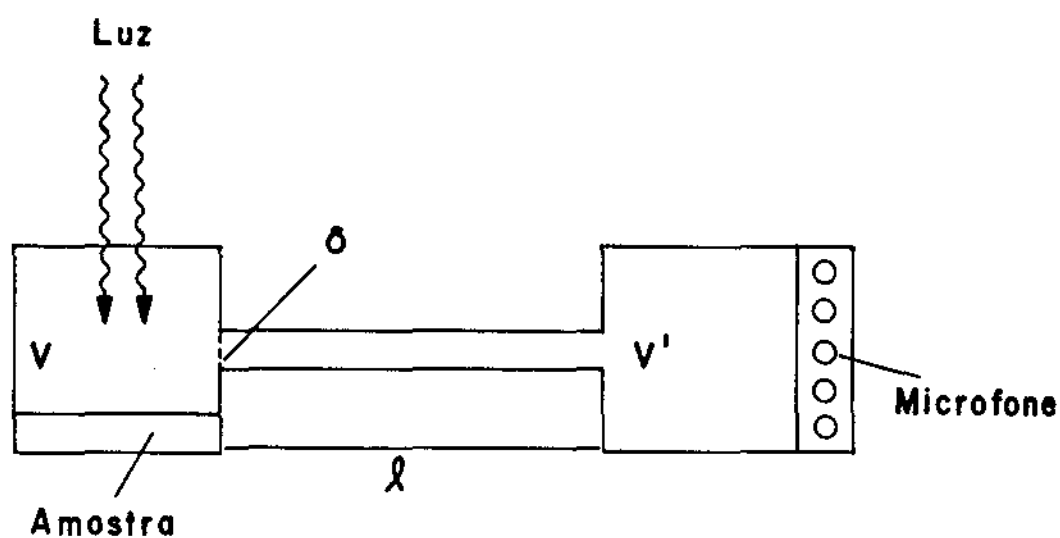


Fig. 2.11 - Célula fotoacústica como um ressonador de Helmholtz.

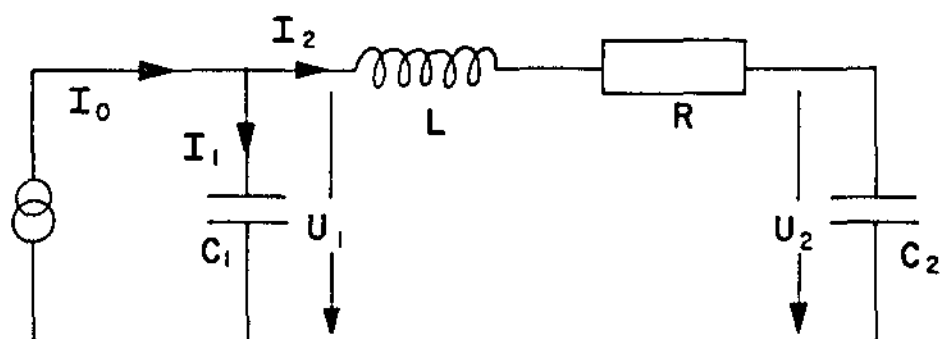


Fig. 2.12 - Circuito equivalente a uma célula fotoacústica como um ressonador de Helmholtz.¹³

da natureza do meio externo, e a energia transmitida pela onda alcança a maior intensidade nas condições de ressonância da célula obtendo-se assim, um ressonador de Helmholtz.

Supondo o gás contido na célula destituído de inércia e de densidade uniforme pode-se considerar a dilatação e compressão do gás como uniformes. Desse modo, o gás no recipiente se comporta como um fluido incompressível.

Quando dois ou mais recipientes ou câmaras comunicam-se por dutos, podem ser tratados pelo método de Lange com a condição de que o comprimento de onda acústica transmitida seja suficientemente longo em relação as dimensões dos recipientes.

Tem-se então o caso de um volume de gás contido num recipiente fechado, formado de duas câmaras unidas por um duto ou tubo. As câmaras tem volumes V e V' e o duto tem área transversal σ e comprimento l . O sinal acústico gerado em uma das câmaras propaga-se pelo duto até a outra câmara onde será detectado por um microfone sensível (fig. 2.11).

Dependência da Frequência de Ressonância com os Parâmetros Geométricos da Célula Fotoacústica.

A energia cinética do movimento de um fluido incompressível movendo-se através de um duto pode ser expressa em termos da densidade ρ do gás e da corrente de transferência \dot{X} , ou velocidade da densidade de massa considerada.²⁶

A expressão geral para a energia cinética é:

$$E_c = 1/2 \rho \iiint u^2 dV \quad (2.2)$$

onde

$$u = d\phi/dx + d\phi/dy + d\phi/dz = \nabla\phi \quad (2.2a)$$

ϕ é uma função harmônica regular no volume V , que define a ³¹⁻²⁶ velocidade do fluido dada por:

$$v = \text{Grad}\phi$$

A expressão para a energia cinética do fluido pode ser escrita como:

$$E_c = 1/2 \rho \iiint \left[(d\phi/dx)^2 + (d\phi/dy)^2 + (d\phi/dz)^2 \right] dx dy dz \quad (2.3)$$

Aplicando o teorema da divergência que transforma uma integral de volume em uma integral de superfície onde:

$$\iiint (\nabla\phi)^2 dV = \iint \phi d\phi/dn ds$$

tem-se que a equação 2.3 acima fica:

$$E_c = 1/2 \rho \iint \phi d\phi/dn ds \quad (2.4)$$

onde a integral ds é feita sobre a superfície que limita o volume V . Ao longo do duto, ϕ torna-se constante e nas suas extremidades que fazem interface com os volumes V e V' , tem-se ϕ' e ϕ'' , respectivamente, então: $\phi = (\phi' - \phi'')$. A integral

$$\iint d\phi/dn ds$$

indica o fluxo de ϕ através da região S, que define o valor da corrente de transferência \dot{X}

$$\iint d\phi/dn \, ds = \dot{X}$$

sendo \dot{X} proporcional a $\phi = (\phi' - \phi'')$ pode-se escrever que $\dot{X} = C(\phi' - \phi'')$, onde C é uma constante de proporcionalidade. Pode-se então escrever a energia cinética como:

$$E_c = 1/2 \, \rho/C \, \dot{X}^2 \quad (2.5)$$

onde C é uma constante que depende das características do duto de ligação entre as câmaras e \dot{X} é uma variável tridimensional, que neste caso será tratada apenas na dimensão ao longo do duto.

A natureza da constante C pode ser melhor entendida considerando-se o análogo elétrico a seguir, pois as condições são matematicamente idênticas a este caso. No caso geral este tratamento para uma célula fotoacústica ressonante é análogo ao de um circuito elétrico RLC (fig. 2.12).

Supondo o fluido ou gás substituído por um material condutor uniforme e os extremos do duto sendo substituídos por isolantes. Se se mantêm uma diferença de potencial nos extremos do condutor, no caso do duto entre as câmaras a equação $\dot{X} = C(\phi' - \phi'')$ é equivalente a descrição do condutor onde \dot{X} equivale à corrente elétrica, $(\phi' - \phi'')$ à diferença de potencial aplicada e C à condutividade do condutor ou do duto.

Neste caso, para o condutor de secção circular de raio r e comprimento l, e para os isolantes de espessura infinitesimal e raio r temos que a resistividade é dada por:

$$R = 1/2r + 1/\pi r^2 \quad (2.6)$$

onde $1/2r$ e $1/\pi r^2$ são as resistividades correspondentes ao isolante e ao condutor, respectivamente.

Sabe-se que a condutividade é o inverso da resistividade, assim tem-se :

$$c = 1/R = \pi r^2 / (1 + 1/2\pi r) \quad (2.7)$$

Se σ é a área transversal do duto de ligação considerado, sendo $\sigma = \pi r^2$ tem-se

$$c = \sigma / (1 + 1/2(\pi \sigma)^{1/2}) \quad (2.8)$$

Quando o gás dentro da célula é comprimido ou expandido, a amplitude do movimento de oscilação é obtida multiplicando-se cada incremento infinitesimal do volume pela pressão correspondente e integrando sobre o volume total. Neste caso só a diferença de pressão entre os dois lados do pistão de gás considerado é realmente significativa, e para pequenas mudanças a diferença de pressão é proporcional à alteração de volume. O valor total da amplitude para expansão e compressão é o mesmo, portanto, é dado pela metade da pressão final correspondente à mudança de volume de V para $V + dV$,

Sendo a pressão dada por:

$$P = v^2 \rho$$

temos que a energia potencial do fluido ou gás considerado, é dada por:

$$E_p = P \, dv/2V \, dv = 1/2 \, \rho \, v^2 \, (dv/v)^2 \quad (2.9)$$

onde v é a velocidade do som no fluido considerado (gás) e dv é a variação do volume devido à diferença de pressão que pode ser escrita como X , que representa essa variação de volume. Assim a energia potencial para cada uma das câmaras da célula fotoacústica é:

$$E_p = 1/2 \, \rho \, v^2 \, X^2/V \quad (2.10)$$

Então a energia potencial total para o sistema que estamos considerando é a soma das energias potenciais correspondentes a cada câmara da célula

$$E_p = 1/2 \, v^2 \, \rho \, X^2 (1/V + 1/V') \quad (2.11)$$

Aplicando o método de Lagrange para obter a equação do movimento, tem-se que a Lagrangiana é dada por:

$$L = E_c - E_p$$

$$L = 1/2 \, \rho/c \, \dot{X}^2 - 1/2 \, \rho v^2 \, X^2 (1/V + 1/V') \quad (2.12)$$

Então a equação do movimento do fluido é:

$$d/dt \left(\partial L / \partial \dot{X} \right) - \partial L / \partial X = 0$$

Assim:

$$\rho/c \, \ddot{X} + \rho \, v^2 \, X (1/V + 1/V') = 0 \quad (2.13)$$

Esta equação diferencial de segunda ordem, eq. 2.13, tem solução geral do tipo $X = Ae^{pt}$. Assim:

$$\rho/c A p^2 e^{pt} + \rho v^2 A e^{pt} (1/V + 1/V') = 0 \quad (2.14)$$

$$p^2 = -c v^2 (1/V + 1/V') \quad (2.15)$$

onde p é o período das oscilações do pistão de gás considerado dentro da célula.

Se f é a frequência da onda acústica ou seja a frequência de modulação da luz incidente tem-se que:

$$f^2 = -p^2/2 \Pi^2 \quad (2.16)$$

onde p é um valor real e negativo como mostra a equação 2.15 combinando as equações 2.15 e 2.16 obtém-se a expressão para a frequência dada por:

$$f^2 = cv^2/4 \Pi^2 (1/V + 1/V') \quad (2.17)$$

Sendo c a condutividade do duto com valor já conhecido anteriormente pela expressão 2.8 tem-se que: ¹³⁻²⁰⁻²⁶

$$f = v/4\Pi \left\{ \frac{(1/V + 1/V') \sigma}{1 + 1/2(\Pi \sigma)^{1/2}} \right\}^{1/2} \quad (2.18)$$

onde v é a velocidade do som no meio, V e V' são os volumes das câmaras da amostra e do microfone, σ é a área transversal do duto de ligação entre as câmaras, l o comprimento do duto e f é a frequência de ressonância da célula fotoacústica.

Desse modo a expressão 2.18 permite relacionar a frequência de ressonância da célula com os parâmetros geométricos da célula fotoacústica e é chamada de fórmula de ressonância de Helmholtz.

No caso particular onde o duto de ligação entre as duas câmaras da célula é cilíndrico de diâmetro d tem-se:

$$f = (v d/4\pi) \left\{ \frac{(1/v + 1/v') \pi}{1 + \pi d/4} \right\}^{1/2} \quad (2.19)$$

Ainda para transformações adiabáticas onde $PV^\gamma = \text{cte}$, tem-se que a velocidade do som no gás é dada por:

$$v = \sqrt{\gamma P / \rho}$$

onde P é a pressão do gás, ρ é a sua densidade e γ é a relação entre os calores específicos, para o caso do ar temos que $\rho_{\text{ar}}(\text{CNTP}) = 1,293 \text{ kg/m}^3$, assim a velocidade do som no ar é $v_{\text{ar}} = 331,4 \text{ m/seg}$.

A fórmula de ressonância de Helmholtz permite construir células fotoacústicas de parâmetros geométricos específicos para determinadas frequências de transmissão do sinal fotoacústico na célula. Explica também alguns picos de ressonância observados em estudos com células de ressonadores de Helmholtz em fotoacústica de sólidos dependentes da frequência da luz excitadora, ajuda no projeto de células fotoacústicas para experiências nas quais a ressonância ocorre dentro de um intervalo de frequência determinado.

A expressão 2.18 ou 2.19 junto com a expressão 2.1 mostram ainda que o sinal fotoacústico gerado é inver-

samente proporcional ao volume do gás contido na célula fotoacústica, reforçando mais uma vez a minimização do volume de gás na célula de forma compatível com a fórmula de ressonância de Helmholtz para maximização do sinal fotoacústico gerado pela amostra estudada.

Célula Fotoacústica como Ressonador de Helmholtz para Baixas Temperaturas

Tomando como base a expressão 2.19, fórmula de ressonância de Helmholtz, e levando-se em consideração a expressão do sinal fotoacústico gerado em uma célula, eq.2.1. Foi projetada uma célula fotoacústica ressonante para baixas temperaturas figura 2.13. A célula está conectada a um sistema de vácuo, que é usado para retirar o ar e colocar outros gases dentro dela.

A figura 2.14 mostra o esquema do célula fotoacústica ressonante, as suas características são:

- volume da câmara da amostra = 216 mm^3 .
- volume da câmara do microfone = 142 mm^3 .
- comprimento do duto de ligação = 40 cm
- diâmetro do duto de ligação = 1 mm
- microfone = microfone sensível do tipo condensador KNOWLES modelo BT - 1759, colocado em um suporte de nylon.
- material da célula = latão, cobre e janela de vidro

As figuras 2.15 e 2.16 mostram o esquema do sistema de detecção fotoacústica a baixas temperaturas.

A célula está ligada a um dedo frio de cobre em contato com o suporte da amostra, o dedo frio é resfriado com nitrogênio líquido. Para o controle e variação da temperatura utilizou-se uma resistência de $45\ \Omega$ em torno do dedo frio ligada a um Variac. Para medir a temperatura usou-se um termopar em contato com o suporte da amostra, do tipo T (cobre-constantan) fazendo a leitura em um milivôltemetro, tendo como temperatura de referência $0\ ^\circ\text{C}$. O intervalo de variação de temperatura é de 100 a $-140\ ^\circ\text{C}$ (373 a $133\ \text{K}$).

A detecção do sinal fotoacústico foi feita usando um lock-in da PAR modelo 124 A com pré-amplificador diferencial PAR modelo 116.

A seguir temos a caracterização desta célula.

A figura 2.17 mostra o sinal fotoacústico em função da frequência da luz incidente, onde foram utilizados:

amostra de carvão em pó

temperatura = ambiente

gás contido na célula = ar

pressão do gás = atmosférica

comprimento de onda da luz incidente $\lambda = 5145\ \text{\AA}$

potência da luz incidente = $0,3\ \text{watts}$

A figura mostra uma ressonância da célula com o máximo de sinal de resposta, num intervalo de 170 a $250\ \text{Hz}$ e uma segunda ressonância que é, possivelmente, devida a uma pequena alteração no volume da célula, na câmara do microfone, devido a conexão da célula e o sistema de vácuo, ou um harmônico da frequência de ressonância fundamental.¹³ De qualquer forma não é de importância para as medidas a serem efetua

das pois os experimentos serão feitos na frequência de ressonância de maior intensidade.

Foi feito um estudo da variação do sinal fotoacústico com a pressão e o tipo de gás contido na célula fotoacústica.

As figuras 2.18, 2.19 e 2.20 mostram o sinal fotoacústico em função da pressão do gás contido na célula onde foram usados:

amostra de carvão mineral

temperatura = ambiente

comprimento de onda da luz incidente $\lambda = 5145 \text{ \AA}$

potência de luz incidente = 0,3 watts

gases utilizados foram nitrogênio, ar comprimido e hélio, para as figuras 2.18, 2.19 e 2.20 respectivamente.

Estas medidas permitem otimizar a pressão do gás, de funcionamento da célula. Como os máximos de pressão para o ar, N_2 e He estão muito próximos da pressão atmosférica os experimentos foram feitos nessa pressão.

A figura 2.21 mostra o sinal fotoacústico em função da temperatura, nesta figura foi usado:

amostra de carvão mineral

gás contido na célula = He

pressão do gás = atmosférica

comprimento de onda da luz incidente $\lambda = 5145 \text{ \AA}$

potência da luz incidente = 450 mw

Os resultados neste caso foram obtidos ponto a ponto esperando a temperatura estabilizar para cada um

deles. Nesta figura pode-se ver claramente como o sinal fotoacústico aumenta quando se diminui a temperatura permitindo assim um melhor estudo de determinadas amostras. Isto ocorre devido a que o sinal fotoacústico é inversamente proporcional a temperatura ($Q \propto 1/T_0$), e principalmente devido as propriedades térmicas do gas, já que o comprimento de difusão térmica do gas aumenta em função da diminuição de temperatura ($Q \propto \mu_g/T_0$).

Para o estudo de absorção óptica dos sólidos é necessária a normalização do espectro obtido em relação ao espectro de emissão da fonte luminosa utilizada. Assim foi feita a calibração da célula fotoacústica em função do comprimento de onda de uma lâmpada de Xenônio, usado como fonte de radiação incidente na amostra, acoplado a um monocromador.

A figura 2.22 e 2.23 mostram a intensidade do sinal fotoacústico em função do comprimento de onda da luz incidente na amostra, obtidos à temperatura ambiente 300 K e à temperatura de 180 K respectivamente. Nos dois casos foi usada uma amostra de carvão mineral e foi usado gas He à pressão atmosférica, dentro da célula.

A figura 2.24 mostra o espectro de emissão da lâmpada de Xenônio fornecido pelo fabricante, para uma comparação com os espectros obtidos usando o sistema de espectroscopia montado no laboratório com a célula construída para baixas temperaturas.

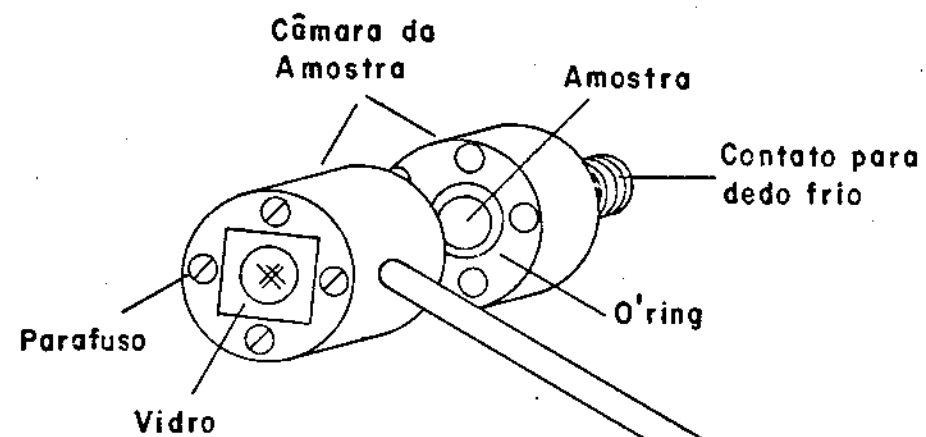
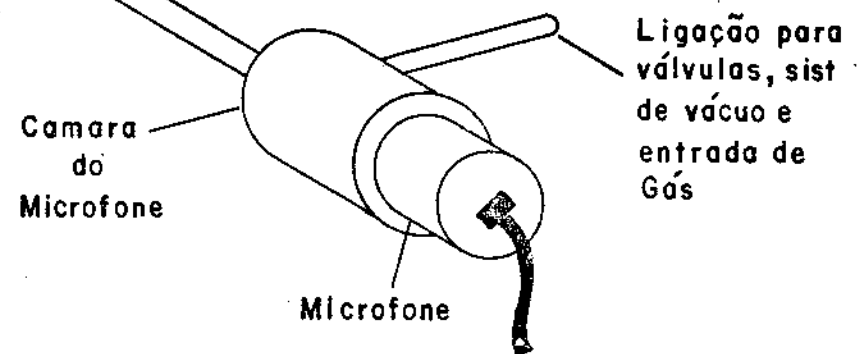


FIG. 2.13 - Célula fotoacústica
ressonante para baixas
temperaturas.



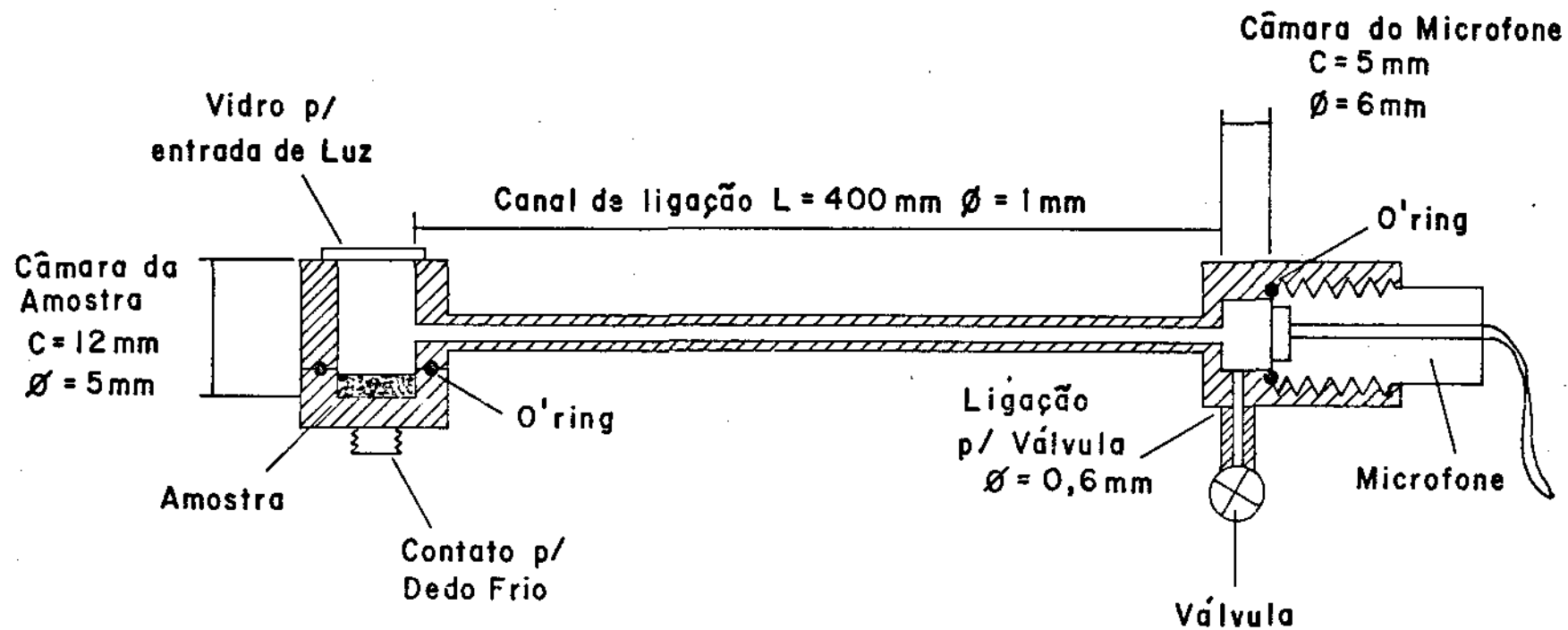


FIG. 2.14 - Esquema da célula fotoacústica ressonante para baixas temperaturas.

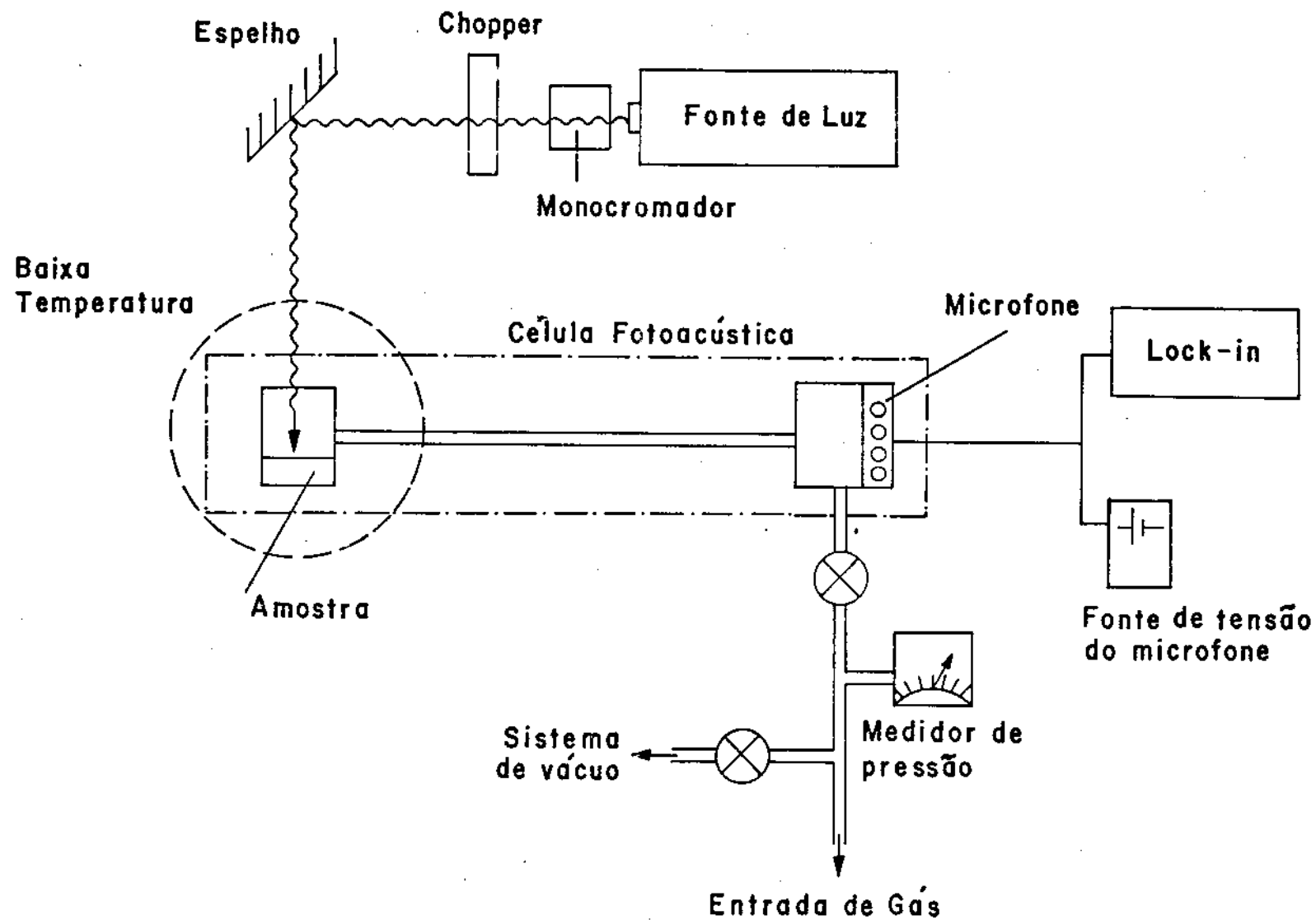


FIG. 2.15 - Sistema de detecção fotoacústica a baixas temperaturas.

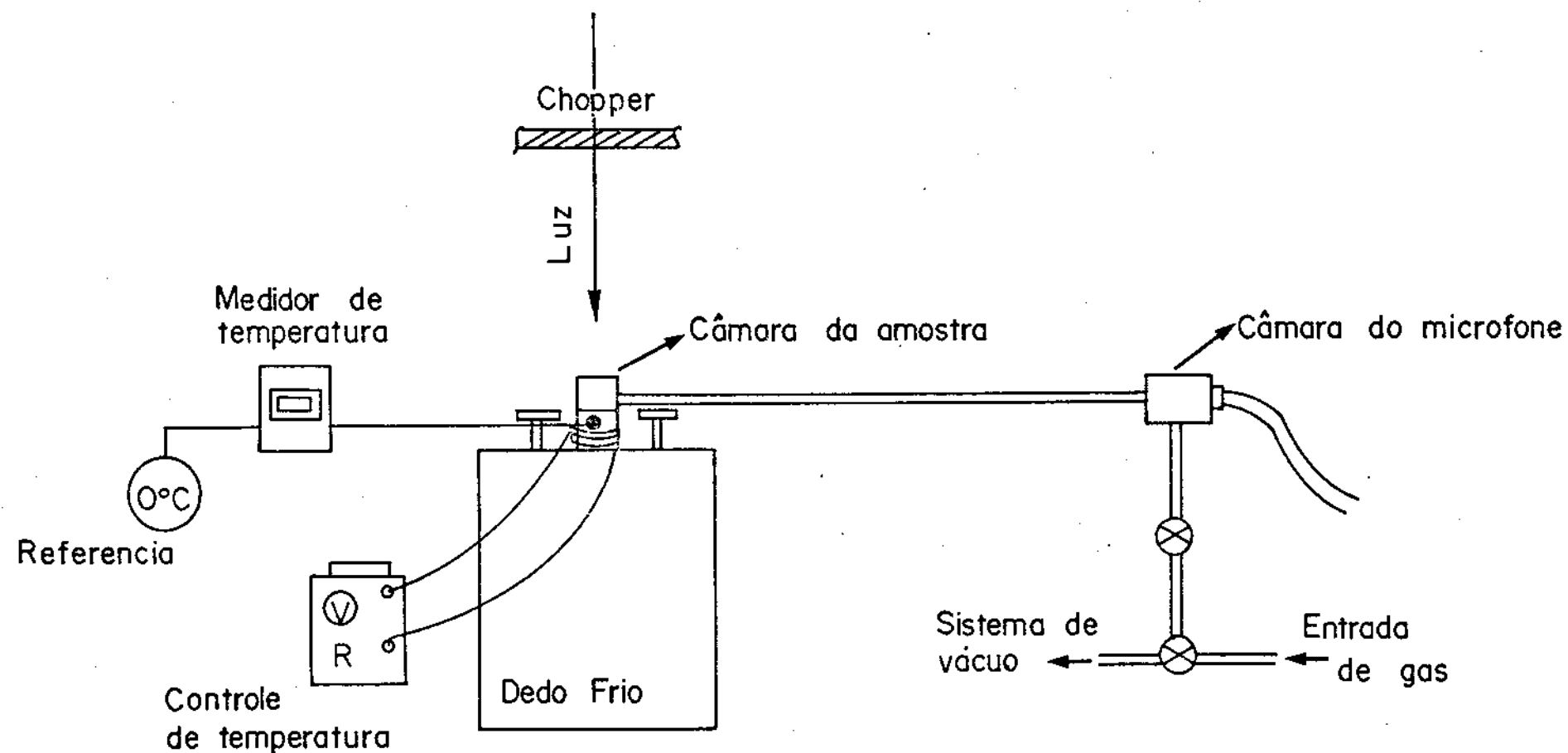


FIG. 2.16 - Detalhe da ligação com o criostato de N₂ (liq) do sistema de detecção fotoacústica a baixas temperaturas

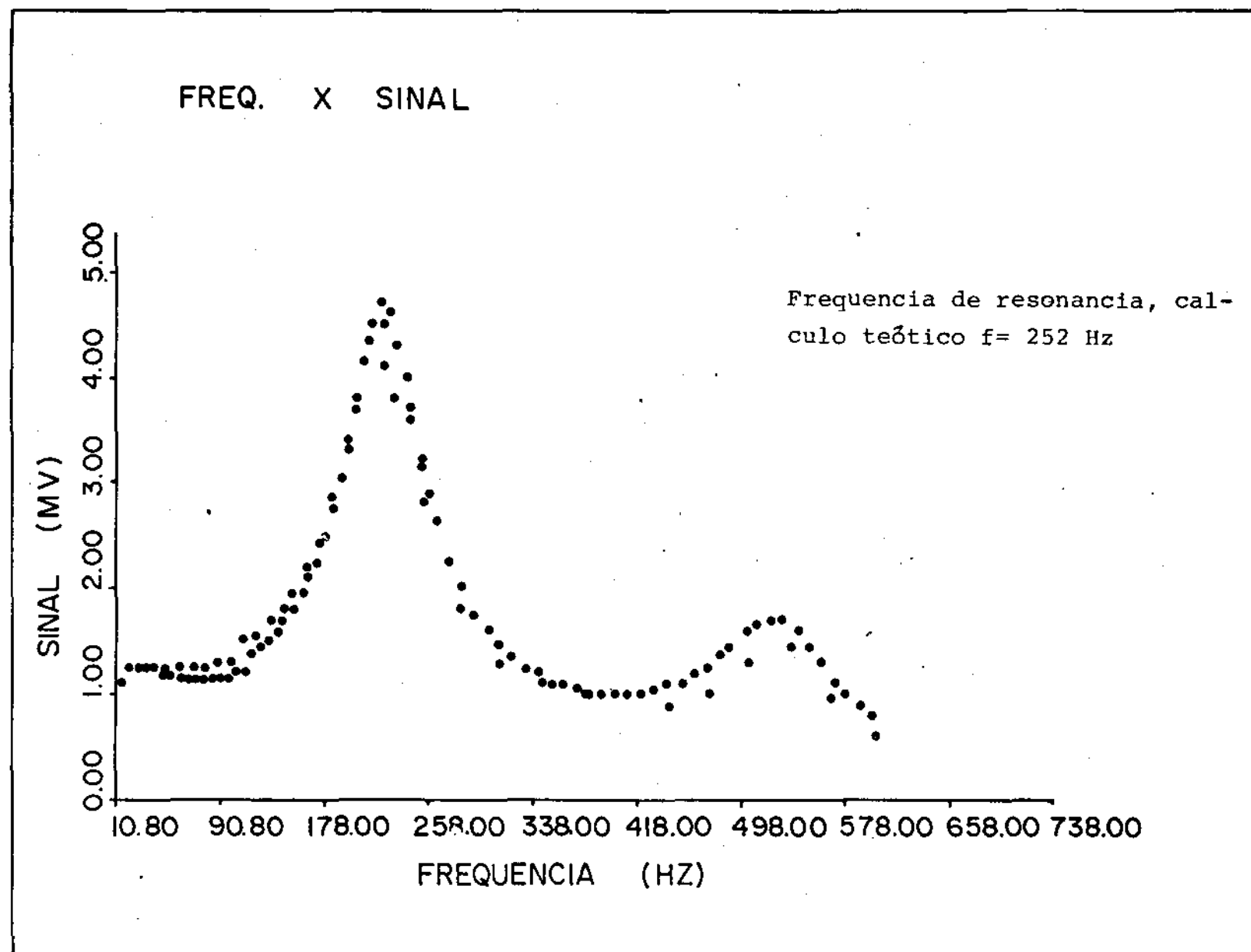
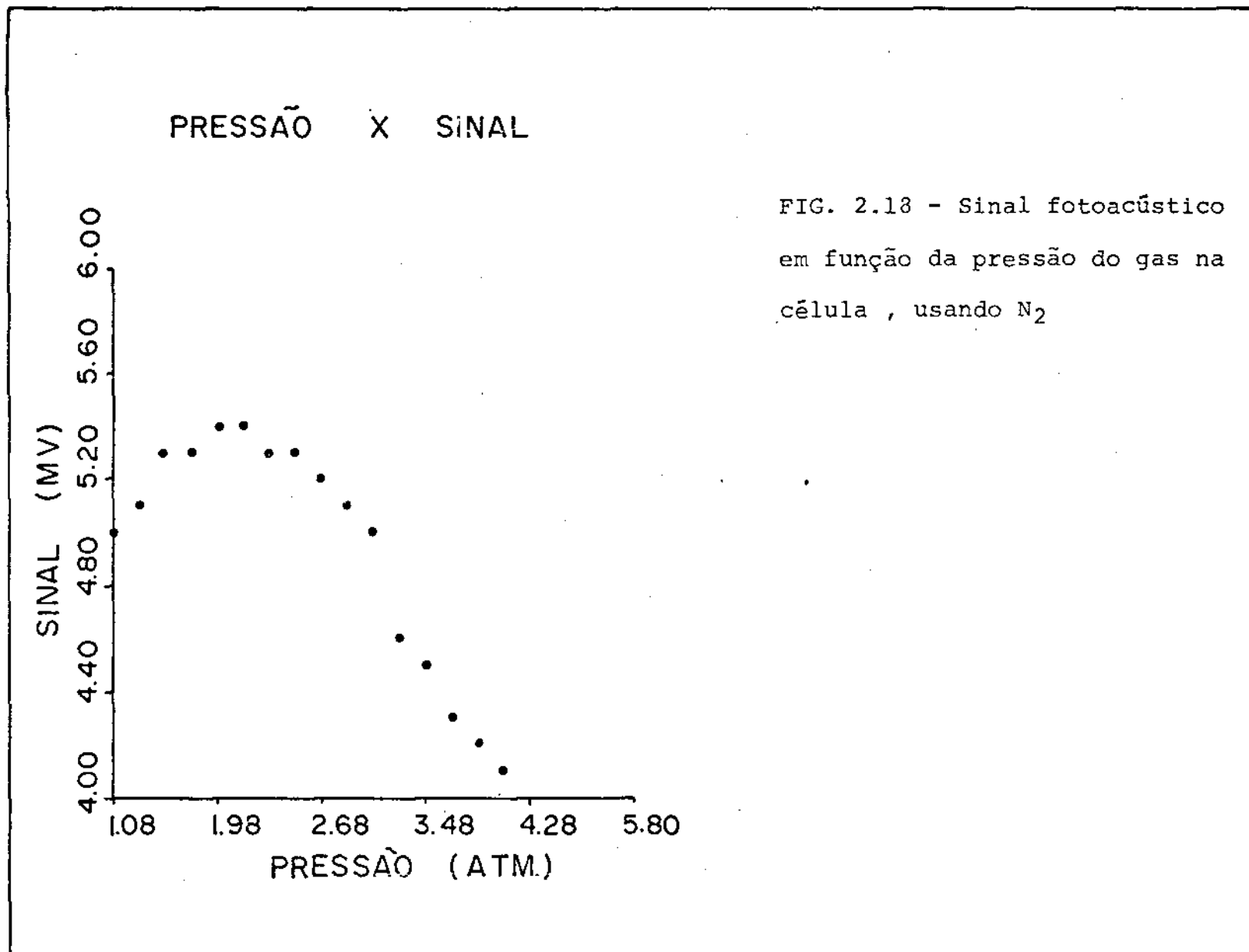
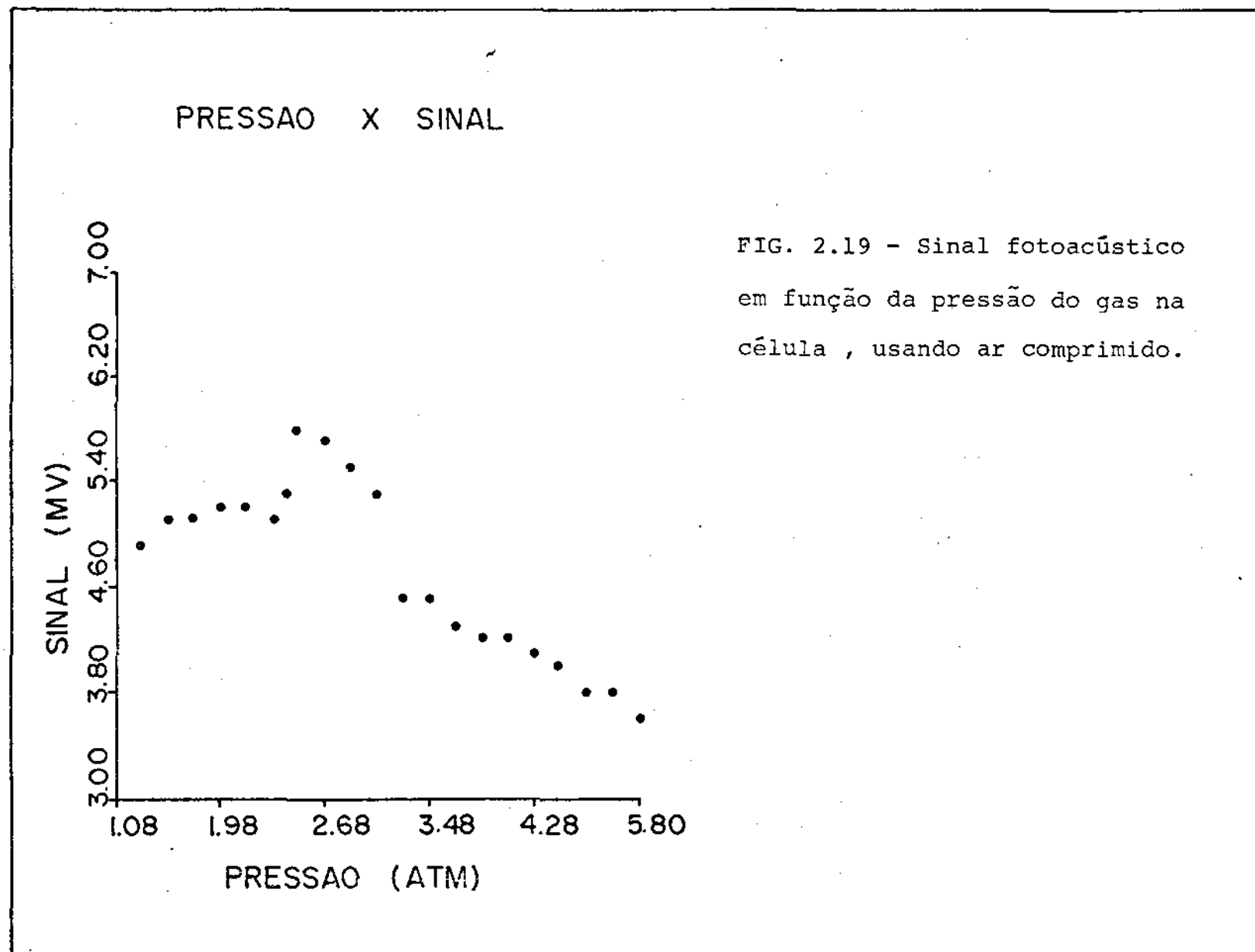
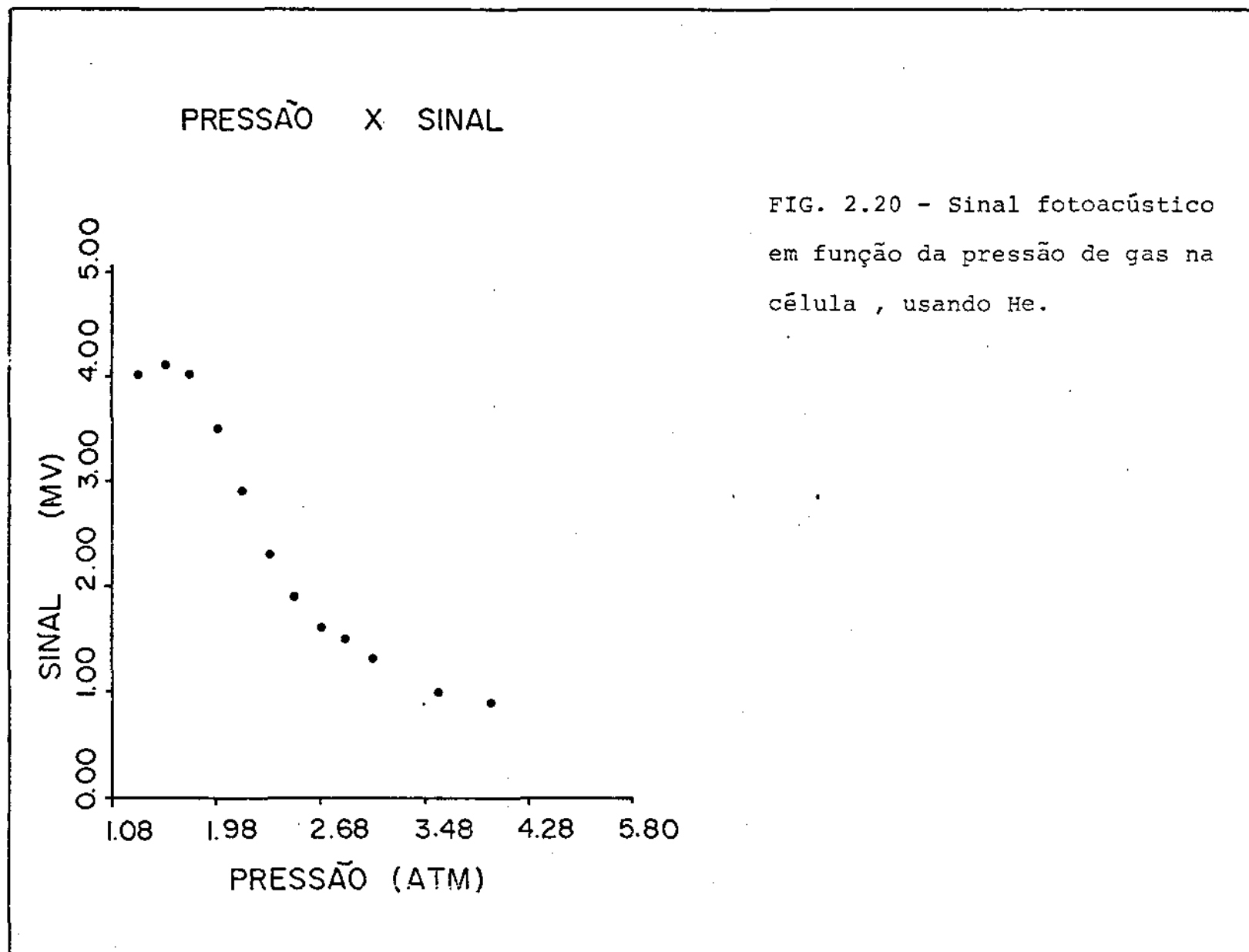
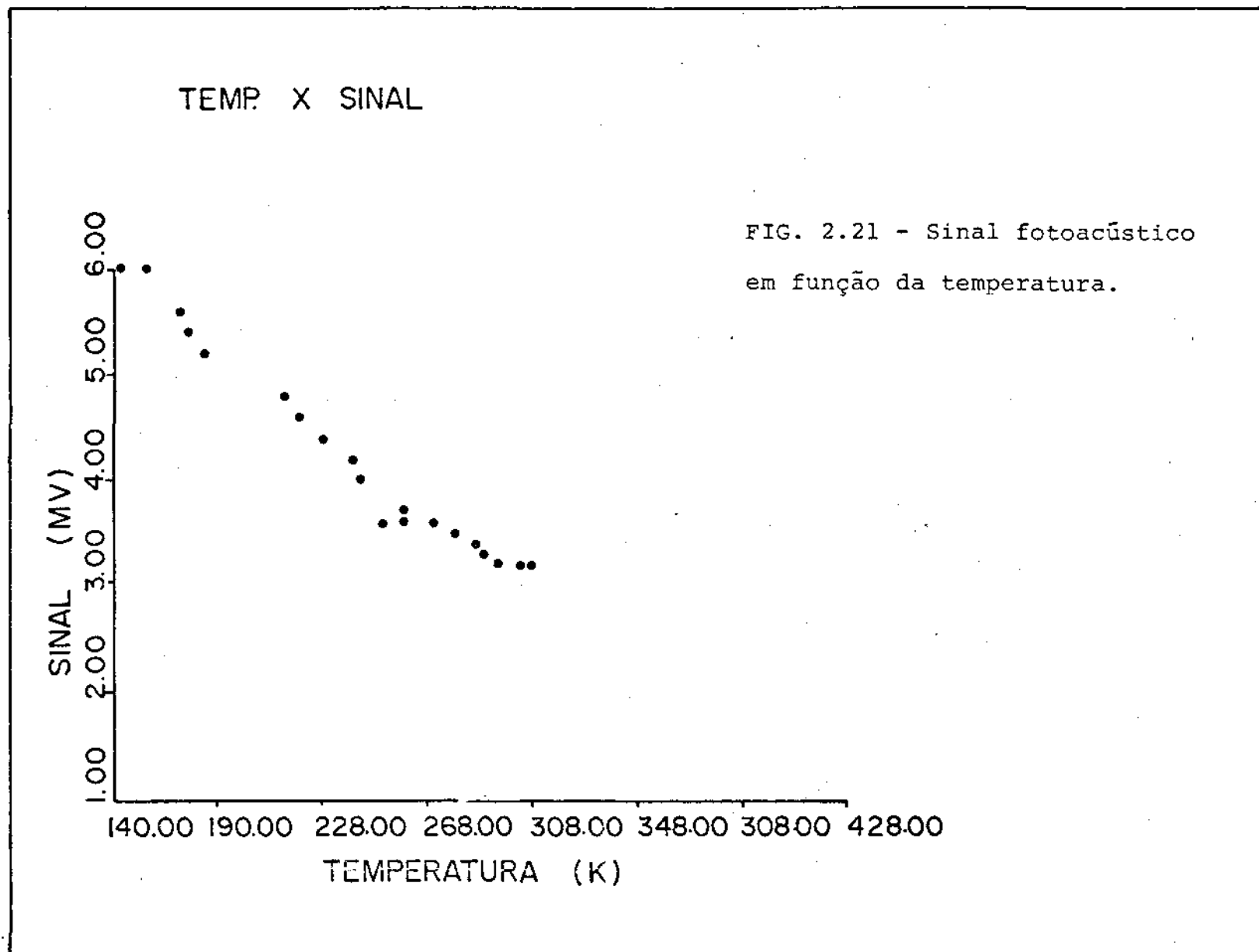


FIG. 2.17 - Sinal fotoacústico em função da frequência da luz incidente









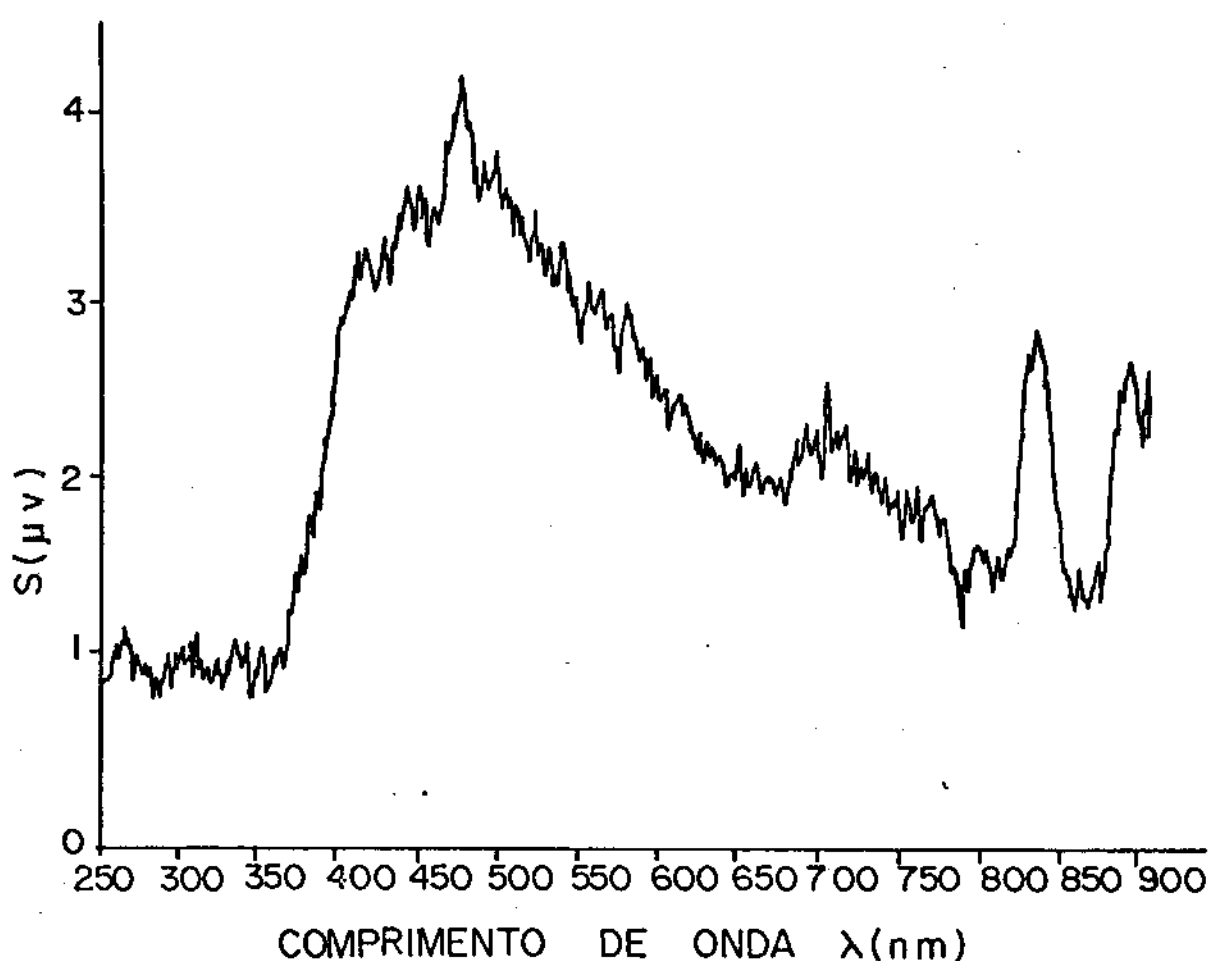


Fig. 2.22- Sinal fotoacústico X comprimento de onda da luz incidente. Temperatura de 300 K. Amostra de carvão. (espectro da lâmpada de Xe utilizada.)

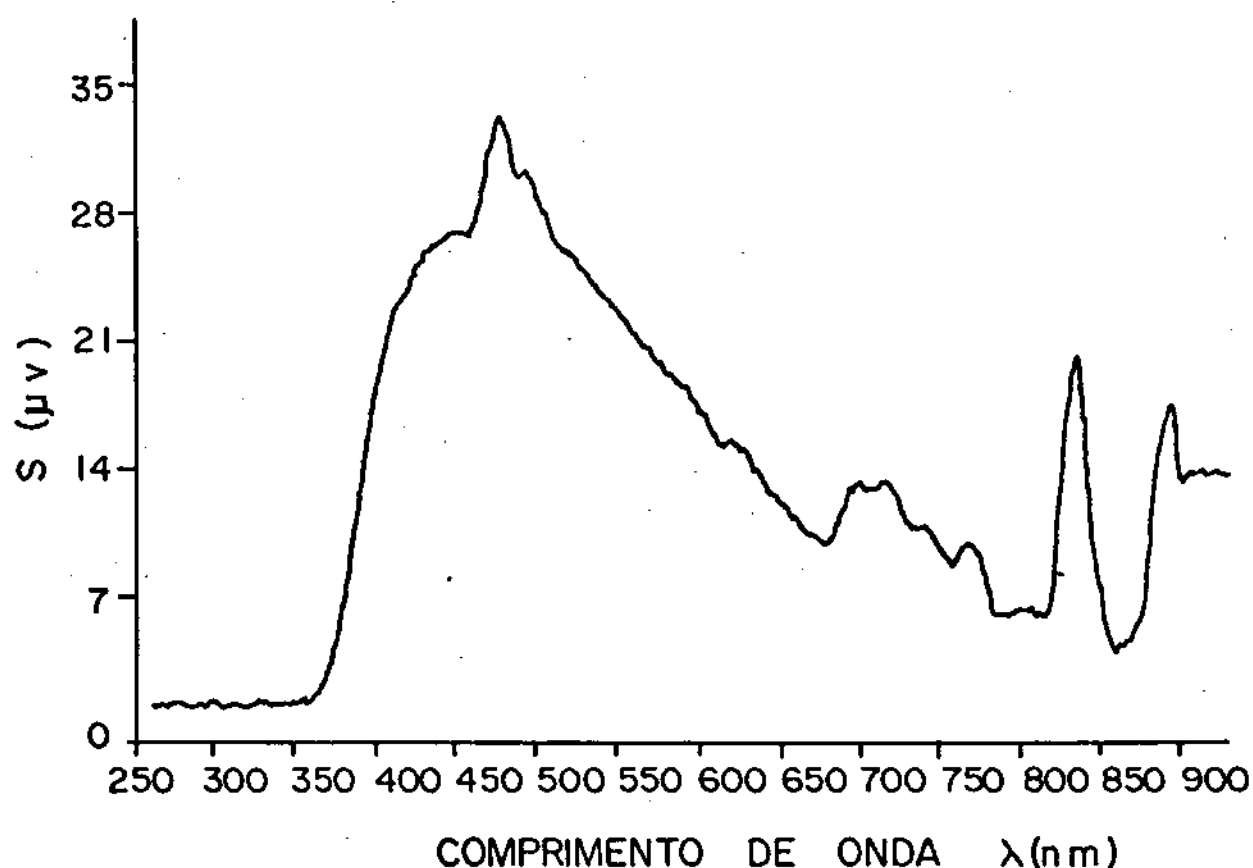


Fig. 2.23- Sinal fotoacústico X comprimento de onda da luz incidente. Temperatura de 180 K. Amostra de carvão

Spectral emission curves

Spectral emission for Xenon Compact Arc Lamps

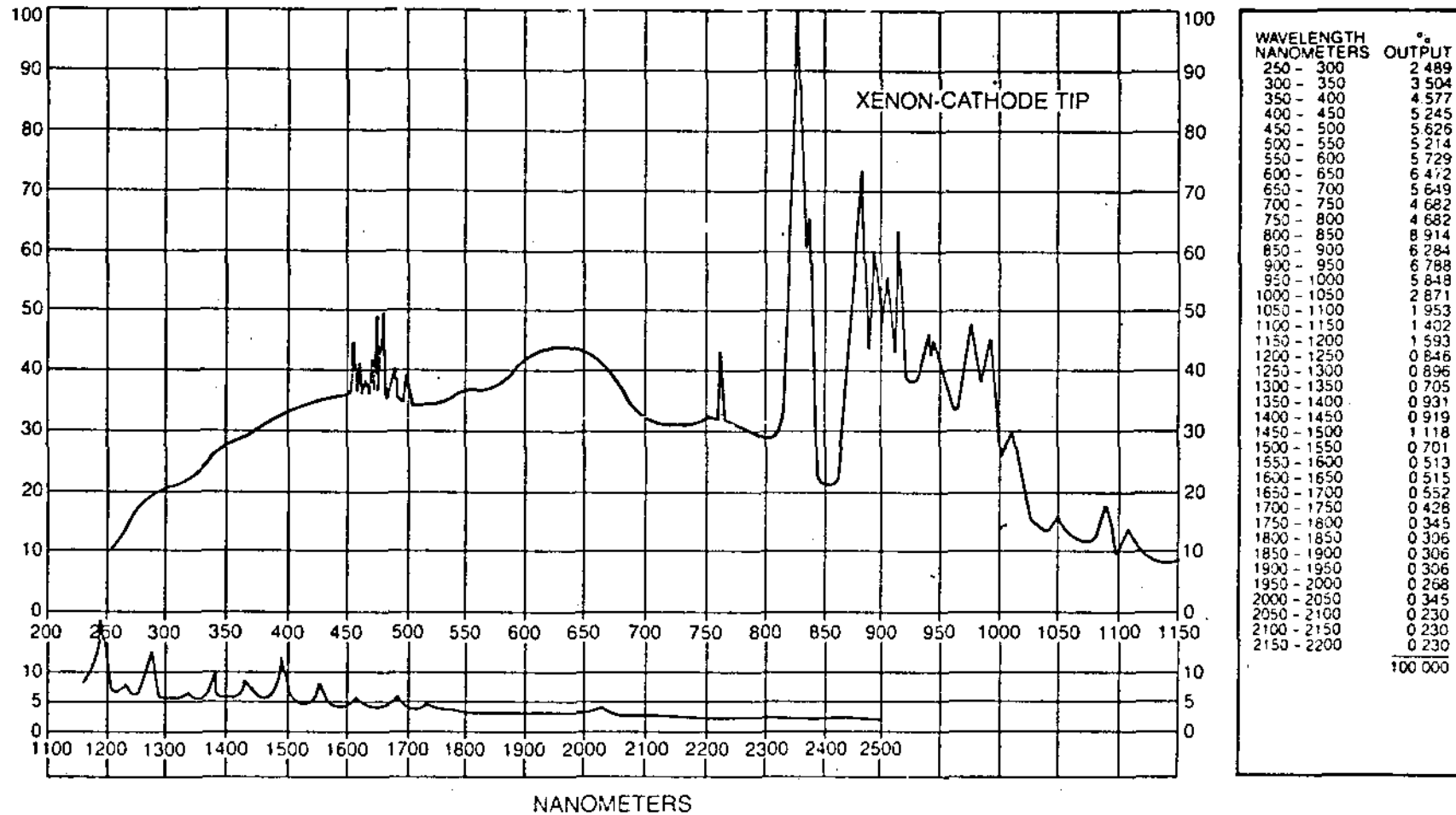


Fig. 2.24 - Espectro da lâmpada de Xenônio fornecido pelo fabricante.

C A P Í T U L O I I I

Algumas Aplicações

Como já foi mencionado antes existem i númeras aplicações do efeito fotoacústico, para o estudo de diversos materiais, líquidos, sólidos ou gasosos. Estas aplicações podem ser do tipo, medidas de transição de fase de sólidos ou líquido - sólido, medidas de absorção óptica, calorimetria de precisão, medidas e investigações sobre o comportamento térmico de diversos materiais, propriedades de transporte, etc. Neste capítulo serão apresentadas algumas aplicações do efeito fotoacústico que estão em andamento, relacionadas à continuação deste trabalho de tese.

Medidas de Transição de Fase em Sólidos

Desde a primeira aplicação do efeito fotoacústico em sólidos ⁷ duas principais correntes foram desenvolvidas para o estudo dos materiais. Uma sobre estudos de absorção óptica em geral e de materiais opacos ¹⁴⁻¹⁵, e a outra sobre investigações das propriedades térmicas dos sólidos e líquidos ¹⁶⁻¹⁷. Dentro das propriedades térmicas, encontra-se o estudo de transição de fase em sólidos. Nesta parte deste trabalho serão apresentados estudos sobre as transições de fase do LiNH_4SO_4 (LAS) em função da temperatura.

O interesse no LAS (LiNH_4SO_4) vem do

fato de que ele pertence à família do tipo $Me^I Me^{II} BX_4$, onde $Me^I = (Li, K, Na)$, $Me^{II} = (K, Rb, Cs, NH_4)$ e $BX_4 = (BeF_4, SO_4, SeO_4, ZnCl_4)$, cujos membros podem apresentar uma transição de fase comensurável - incommensurável. Como casos típicos já estudados tem-se o $KLiSO_4$, $RbLiSO_4$ e Rb_2ZnCl_4 ¹⁸⁻²⁰.

O cristal de $LiNH_4SO_4$ (LAS) apresenta pelo menos duas transições de fase no intervalo de temperatura compreendido entre 273 e 473 K. Estas transições foram observadas utilizando-se as técnicas de raios X, espalhamento Raman e medidas da constante dielétrica²¹⁻²³.

Este cristal à temperatura de 473K pertence ao grupo espacial D_{2h}^{16} passando para C_{2v}^9 à temperatura de 459,5 K e para C_{2h}^5 à 285 K. A detecção fotoacústica na temperatura de transição de fase a 285 K, completou os resultados obtidos por outras técnicas, uma vez que, puderam ser obtidas informações sobre o comportamento dos parâmetros térmicos da amostra tais como, a condutividade térmica nos eixos paralelos e perpendiculares ao eixo C e o calor específico.

No LAS já foram observadas as seguintes transições de fase, no regime de baixas temperaturas.

A primeira destas transições é acompanhada de uma forte histerese e foi observada por técnicas de espalhamento Raman, medidas da constante dielétrica, por raios X, etc.²¹⁻²³. Esta transição de fase ocorre em torno de 28 K.

Shenoy²³, baseado em medidas de tempo de relaxação do spin em H^+ , sugere uma nova transição de fase, ocorrendo em torno de 170 K. Nesta mesma temperatura, Poulet²² observou um superamortecimento de um modo Raman.

Os resultados obtidos pela detecção fotoacústica são apresentadas nas figuras 3.1, 3.2 e 3.3. As

duas primeiras, mostram, de forma clara, a existência da transição de fase em 285 K, já estudada. As figuras 3.2 e 3.3 sugerem fortemente que, uma nova transição de fase ocorre próximo de 170 K, como propõe Shenoy²³. Isto poderia explicar o superamortecimento do fonon óptico observado no espectro Raman²².

As amostras foram crescidas por evaporação lenta de uma solução supersaturada de LAS na temperatura de 30°C, e cortadas segundo seus eixos cristalográficos.

Para se assegurar a absorção óptica nesta amostra, que é transparente na região do visível, metalizou-se a superfície perpendicular ao eixo no qual se pretendia observar o comportamento da condutividade térmica em função da temperatura. Estes procedimentos garantem que as observações experimentais dizem respeito apenas à variações no comportamento térmico e não óptico da amostra no processo de transição de fase.

A figura 3.4 mostra o sinal fotoacústico em função da temperatura de uma amostra de germânio para comparação e normalização do sinal fotoacústico em função da temperatura do LiNH_4SO_4 (LAS).²⁴

Este trabalho ainda não foi concluído faltando a normalização do sinal fotoacústico do LAS em relação ao sinal fotoacústico do Germânio obtido nas mesmas condições, faltando ainda medidas da mudança da fase do sinal fotoacústico na passagem pela transição de fase que a amostra sofre na mudança da temperatura.

Agradeço ao Pf. J. Mendes Filho, do departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, pelo fornecimento das amostras de LiNH_4SO_4 (LAS).

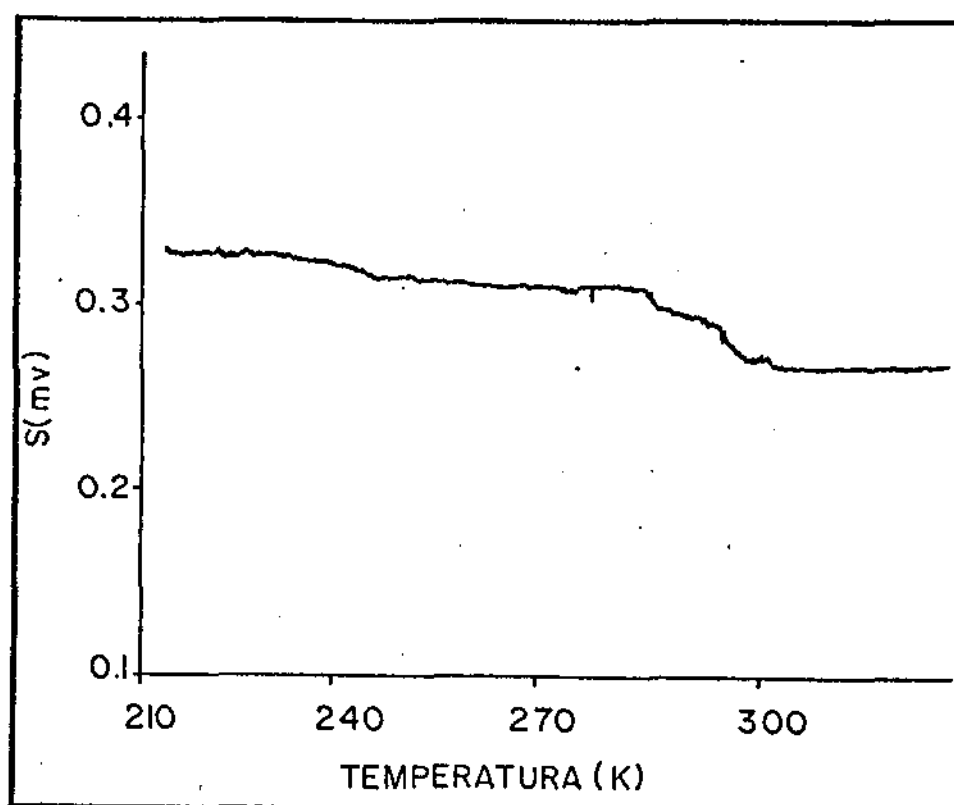


FIG. 3.1- Sinal fotoacústico X temperatura amostra de LiNH_4SO_4 , luz incidente perpendicular ao eixo c, $\lambda = 5145 \text{ \AA}$

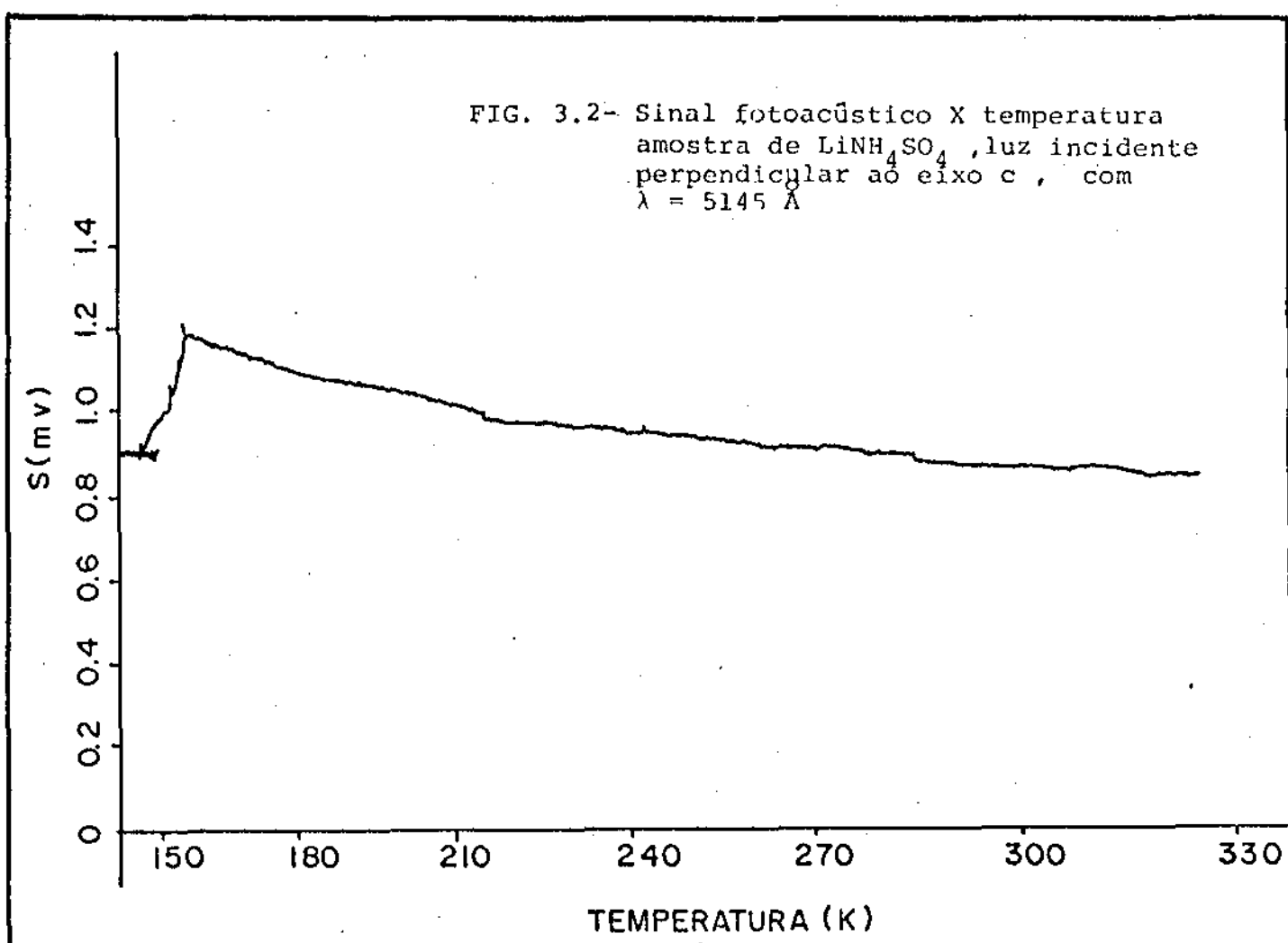


FIG. 3.2- Sinal fotoacústico X temperatura amostra de LiNH_4SO_4 , luz incidente perpendicular ao eixo c, com $\lambda = 5145 \text{ \AA}$

FIG 3.3- Sinal fotoacústico X temperatura amostra de LiNH_4SO_4 , luz incidente com $\lambda = 5145 \text{ \AA}$, perpendicular ao eixo b'.

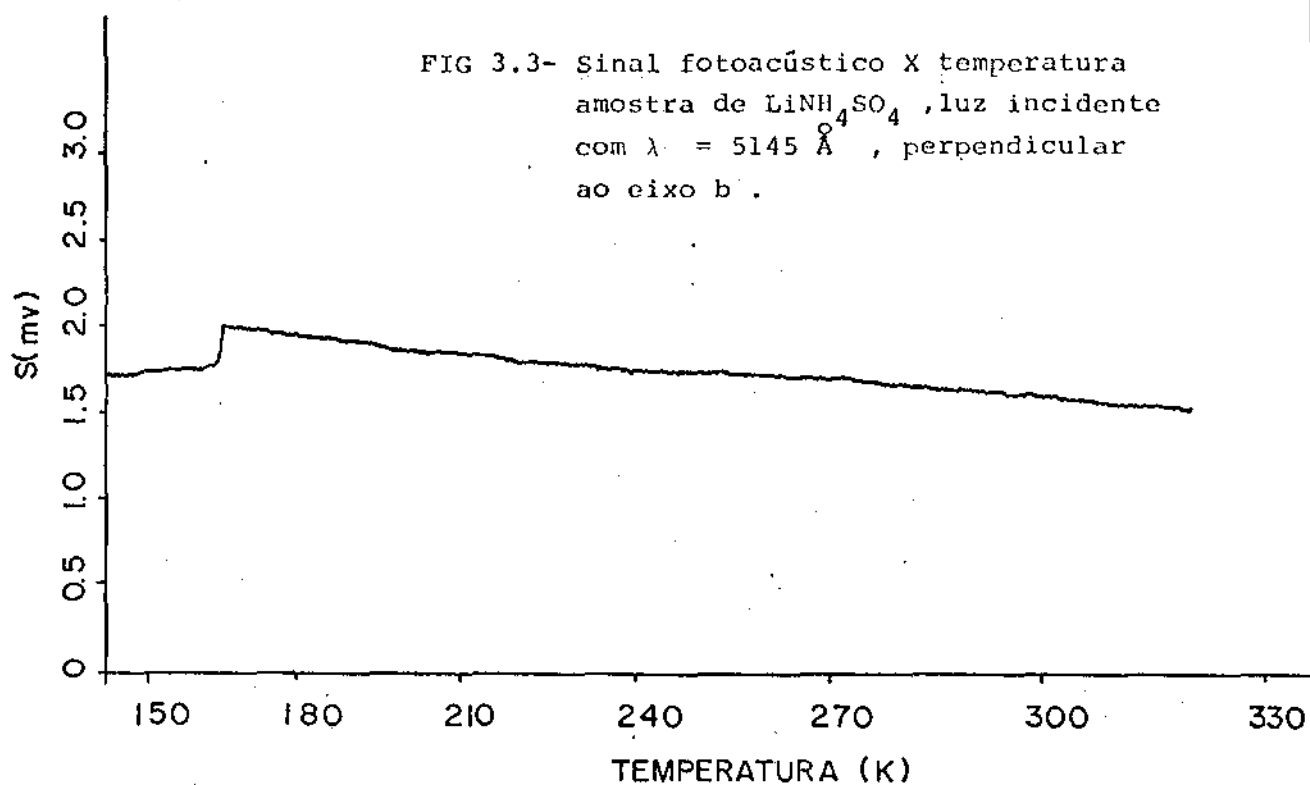
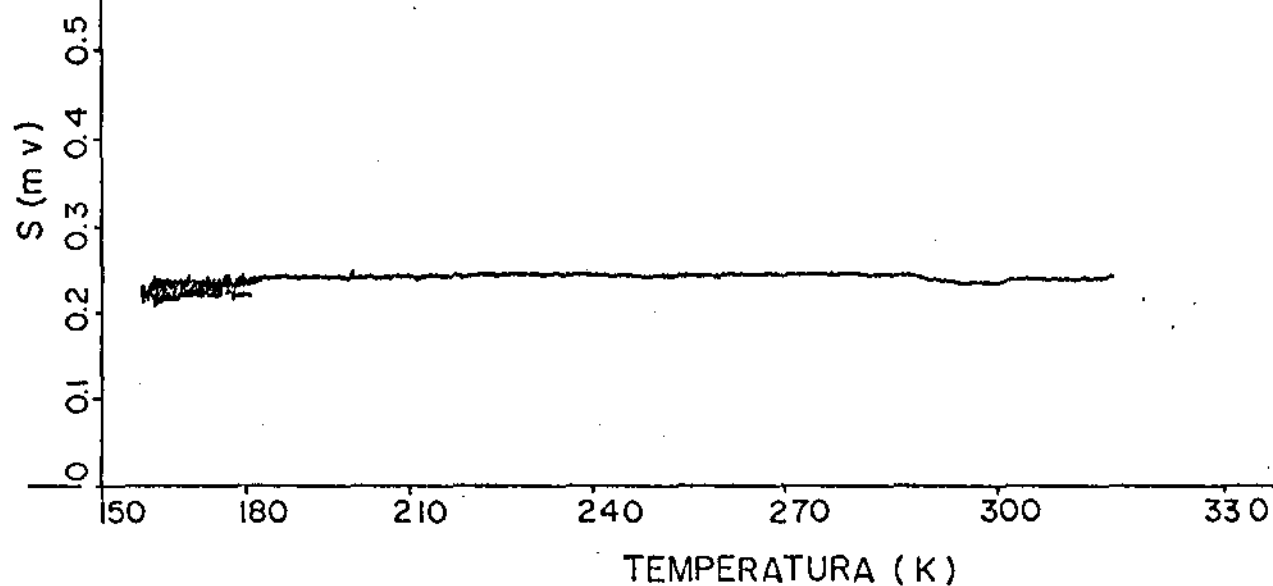


FIG 3.4- Sinal fotoacústico X temperatura amostra de Germânio.



Calorimetria de Precisão

Fez parte deste trabalho o projeto de uma célula fotoacústica com características de ressonador de Helmholtz, utilizada em medidas de calorimetria de precisão.

Esta célula foi utilizada no estudo da relaxação de portadores excitados por pulsos de corrente elétrica em semicondutores na presença de um campo magnético³². O campo magnético foi aplicado em duas direções uma perpendicular e outra paralela à direção da corrente elétrica aplicada no cristal. O sinal acústico observado devido a relaxação térmica dos portadores excitados, foi otimizado em função da largura do pulso da corrente aplicada no semicondutor.

As medidas de relaxação térmica foram feitas com resolução temporal. Para tanto, o sinal proveniente do microfone foi filtrado por um amplificador "lock-in", seguido de um integrador "box-car", monitorado por um osciloscópio de alta resolução em tempo.

Esta câmara acústica ressonante foi utilizada no trabalho acima mencionado³², cujas características são:

volume da câmara da amostra = 393 mm^3

volume da câmara do microfone = 226 mm^3

comprimento do duto de ligação = 15 cm

diâmetro do duto de ligação = 0,5 mm

A frequência de ressonância desta célula tem o seu máximo de ressonância num intervalo de 154 a 164 Hz. As amostras estudadas foram GaAs, InP, InGaAsP e CdS.

Para o futuro temos em vista tentar:

- Estudo de absorção Óptica em materiais do grupo III-V (GaAs, GaAlAs, ...), crescidas no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos (LPD), na UNICAMP;
- Estudo de absorção Óptica por materiais formando estruturas epitaxiais, visando desenvolver um método de controle não destrutivo de difusão de impurezas em função da profundidade da camada analisada;
- Estudo de transição de fase de compostos de amônia, em colaboração com a UFCE;
- Estudo de absorção por impurezas residuais devido ao crescimento das camadas epitaxiais, na faixa de temperatura de 10K até a temperatura ambiente.

A P Ê N D I C E A

Solução das Equações Diferenciais de Difusão Térmica

Neste apêndice são apresentados as soluções das equações de Difusão Térmica 1.4 a, 1.4 b e 1.4 c do capítulo I, para cada uma das regiões do modelo da célula fotoacústica, com mais detalhes.

Para cada uma das regiões temos as equações de Difusão Térmica correspondentes.

Para $0 \leq x \leq l_g$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi_g(x,t) - \frac{1}{\beta_g} \frac{\partial}{\partial t} \phi_g(x,t) = 0 \quad \text{A.1}$$

Para $-1 \leq x \leq 0$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi_a(x,t) = \frac{1}{\beta_a} \frac{\partial}{\partial t} \phi_a(x,t) - A e^{\alpha x} (1 + e^{i \omega t}) \quad \text{A.2}$$

onde $A = \alpha I_0 / 2 K_a$

Para $-(1+l_s) \leq x \leq -1$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi_s(x,t) - \frac{1}{\beta_s} \frac{\partial}{\partial t} \phi_s(x,t) = 0 \quad \text{A.3}$$

Solução da equação diferencial na região $-1 \leq x \leq 0$.

A equação diferencial A.2 pode ser escrita na forma

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi_a - \frac{1}{\beta_a} \frac{\partial}{\partial t} \phi_a = -A e^{\alpha x} - A e^{\alpha x} e^{i\omega t} = F_1 + F_2 \quad A.4$$

Para resolver esta equação reescreve-se ϕ como superposição de soluções particulares, tomado a soma da solução da equação homogênea e as soluções particulares com F_1 e F_2 separadamente.

Solução da equação homogênea. Nesta solução ϕ não depende do tempo, portanto, pode ser uma constante ou depende de x . Então:

$$\phi_1 = e_1 \quad A.5$$

ou

$$\phi_2 = e_2 x \quad A.6$$

Solução particular de ϕ com F_1 :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi_3 - \frac{1}{\beta_a} \frac{\partial}{\partial t} \phi_3 = -A e^{\alpha x} \quad A.7$$

Com F_1 ϕ é constante no tempo, então a solução é dada por:

$$\phi_3 = d e^{\alpha x} \quad A.8$$

$$\alpha^2 d e^{\alpha x} = -A e^{\alpha x}$$

Portanto,

$$d = -A/\alpha^2 \quad A.9$$

Solução particular de ϕ com F_2 :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi_4 - \frac{1}{\beta_a} \frac{\partial}{\partial t} \phi_4 = -A e^{\alpha x} e^{i\omega t} \quad A.10$$

A dependência temporal neste caso é determinada por $e^{i\omega t}$, então a solução da equação A.10 é do tipo:

$$\phi_4 = f(x) e^{i\omega t} \quad A.11$$

onde $f(x)$ é uma função dependente da posição a ser determinada. Colocando ϕ_4 na equação A.10 pode-se determinar $f(x)$, assim:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x) - \frac{i\omega}{\beta_a} f(x) = -A e^{\alpha x} \quad A.12$$

Para $f(x)$ tem-se dois tipos de solução, uma é a solução da equação diferencial homogênea A.12 e a outra é a solução particular da equação A.12 com $-A e^{\alpha x}$.

Para a solução da equação homogênea

A.12 tem-se

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x) - \frac{i\omega}{\beta_a} f(x) = 0 \quad A.13$$

Para esta equação diferencial A.13 a solução para $f(x)$ é do tipo:

$$f(x) = e^{ax} \quad \text{A.14}$$

onde

$$a^2 - i \omega / \beta_a = 0 ; a = \pm \sqrt{i \omega / \beta_a} ; a = \pm \sqrt{i} \omega / \beta_a$$

escrevendo $\sqrt{i} = (1+i)1/\sqrt{2}$, definimos que:

$$\sigma_a = (1+i) \sqrt{\omega/2 \beta_a} \quad \text{A.15}$$

Assim a solução para $f(x)$ é dada por:

$$f(x) = U e^{\sigma_a x} + V e^{-\sigma_a x} \quad \text{A.16}$$

A solução particular com $-Ae^{\alpha x}$ vem da equação diferencial A.17, a seguir:

$$\frac{d^2}{dx^2} f(x) - \sigma_a^2 f(x) = -A e^{\alpha x} \quad \text{A.17}$$

A solução para $f(x)$ é então do tipo:

$$f(x) = E e^{\alpha x} \quad \text{A.18}$$

onde $E(\alpha^2 - \sigma_a^2) = -A$

$$E = -A / (\alpha^2 - \sigma_a^2) \quad \text{A.19}$$

Assim a solução geral para ϕ_a na região $-1 \leq x \leq 0$ é dada pela soma de todas as soluções particulares e da solução de equação homogênea. Então:

$$\phi_a = e_1 + e_2 x + de^{\alpha x} + (Ue^{\sigma_a x} + Ve^{-\sigma_a x} - Ee^{\alpha x}) e^{i\omega t} \quad A.20$$

Solução da equação diferencial na região $0 \leq x \leq l_g$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \phi_g - \frac{1}{\beta_g} \frac{\partial}{\partial t} \phi_g = 0 \quad A.21$$

A solução desta equação A.21 independente do tempo é do tipo:

$$\phi_1 = A + Bx \quad A.22$$

Devido a condição de contorno, de que no instante $t=0$ a temperatura é a ambiente e que em qualquer tempo, na extremidade onde $x=l_g$ a temperatura também é igual à temperatura ambiente, tem-se que a solução A.22 é:

$$\phi_1 = (1-x/l_g) \theta_0 \quad A.23$$

Para a equação diferencial A.21 a solução dependente do tempo, como no caso da região anterior, também é determinada por $e^{i\omega t}$. Assim escreve-se que:

$$\phi_2 = f(x) e^{i\omega t} \quad A.24$$

Neste caso, resolvendo, analogamente as

equações A.13 a A.19, tem-se que a solução será dada por:

$$\phi_2 = \theta \exp \left\{ -\sigma_g x + i\omega t \right\} \quad \text{A.25}$$

$$\text{onde } \sigma_g = (1+i) \sqrt{\omega/2 \beta_g} \quad \text{A.26}$$

Logo a solução geral para a região $0 \leq x \leq l_g$ é dada pela soma das soluções ϕ_1 e ϕ_2 . Assim:

$$\phi_g = (1 - x/l_g) \theta_0 + \theta \exp \left\{ -\sigma_g x + i\omega t \right\} \quad \text{A.27}$$

onde θ_0 é uma constante real e θ uma constante complexa.

Solução da equação diferencial na região $-1-l_s \leq x \leq -1$.

A solução da equação diferencial nesta região tem a mesma forma da solução da equação diferencial da região anterior para $0 \leq x \leq l_g$ (equação A.27). Neste caso deve-se notar que x agora varia somente numa pequena região l_s (de -1 a $-1-l_s$), portanto, deve-se deslocar a solução anterior (eq. A.27) de um comprimento igual a l_s , $x \rightarrow (x+1)$. Assim a solução geral para esta região é dada por:

$$\phi_s = \frac{(1+x+1)}{l_s} w_0 + w \exp \left\{ \sigma_s (x+1) + i\omega t \right\} \quad \text{A.28}$$

$$\phi_s = 1/l_s (x+1+l_s) w_0 + w \exp \left\{ \sigma_s (x+1) + i\omega t \right\} \quad \text{A.29}$$

$$\text{onde } \sigma_s = (1+i) \sqrt{\omega/2 \beta_s} \quad \text{A.30}$$

Aplicando as condições de continuidade das soluções das equações de difusão térmica para cada uma das regiões, gás, amostra e substrato, dadas pelas equações 1.11 a 1.13 (Cap. I) e levando-se em conta as condições de contorno 1.15 e 1.16 (Cap. I) e ainda separando a parte real e a parte imaginária das soluções, pode-se determinar o valor das constantes θ , θ_0 , w , w_0 , e_1 , e_2 , U e V . Assim para a componente AC das soluções tem-se

$$\theta = u + V - E \quad \text{A.31}$$

$$w = u e^{-\sigma_a l} + V e^{\sigma_a l} - E e^{-\alpha l} \quad \text{A.32}$$

$$-k_g \sigma_g \theta = k_a \sigma_a u - k_a \sigma_a V - k_a \alpha E \quad \text{A.33}$$

$$k_s \sigma_s w = u e^{-\sigma_a l} - k_a v e^{\sigma_a l} - k_a \alpha E e^{-\alpha l} \quad \text{A.34}$$

Para a componente DC:

$$\theta_0 = e_1 + d \quad \text{A.35}$$

$$w_0 = e_1 + e_2 l + d e^{-\alpha l} \quad \text{A.36}$$

$$-(k_g/l_g)\theta_0 = k_a e_2 + k_a \alpha d \quad \text{A.37}$$

$$(k_s/l_s)w_0 = k_a e_2 + k_a \alpha d e^{-\alpha l} \quad \text{A.38}$$

Resolvendo estas equações algébricas obtem-se os valores de θ_0 e θ que são, neste caso, as constan

tes de interesse já que θ_0 e θ são as constantes da componen-
contínua e senoidal, respectivamente, da solução da equação de
difusão térmica da região do gás, no modelo da célula fotoa -
cústica. Os seus valores são dados por:

$$\theta_0 = \frac{-I_0}{2 k_a \alpha} \left\{ \frac{-\alpha l + (1 - e^{-\alpha l})(1 - R_{as} \alpha l_s)}{1 + R_{ga} \frac{1}{l_g} + R_{gs} \frac{1}{l_s}} \right\} \quad A.39$$

e

$$\theta = \frac{\alpha I_0}{2 k_a (\alpha^2 - \sigma_a^2)} \left\{ \frac{(r-1)(b+1)e^{\sigma_a l} - (r+1)(b-1)e^{-\sigma_a l} + 2(b-r)e^{-\alpha l}}{(g+1)(b+1)e^{\sigma_a l} - (g-1)(b-1)e^{-\sigma_a l}} \right\} \quad A.40$$

onde

$$b = \frac{A_s k_s}{A_a k_a}, \quad g = \frac{A_g k_g}{A_a k_a}, \quad r = (1-i) \alpha / 2A_a, \quad R_{ij} = \frac{k_i}{k_j}, \quad \sigma_a = (1+i)A_a$$

Assim temos pela equação A.27 e as e -
quações A.39 e A.40 a solução da equação de Difusão Térmica pa
ra a região do gás na célula fotoacústica.

REFERÊNCIAS

- 1) A.G.Bell, Am. J. Sci. 20, 305 (1980)
- 2) J. Tyndall, Proc. Roy. Soc. 31, 307 (1881)
- 3) W.C.Röntgen, Philos. Mag. 11, 308 (1881)
- 4) Lord Rayleigh, Nature 23, 274 (1881)
- 5) L.B.Kreuzer, C.K.N.Patel, Science 173, 45 (1971)
- 6) K.Kaya, W.R.Harshbarger, M.R.Robin, J.Chem.Phys. 60, 4231 (1974)
- 7) A.Rosencwaig, Opt. Commun. 7, 305 (1973)
- 8) J.G.Parker, Appl. Opt. 12, 2974 (1973)
- 9) A.Rosencwaig and A.Gersho, J. Appl. Phys. 47, 64 (1976)
- 10) A.Rosencwaig, Photoacoustic Spectroscopy Adv. in Elec. and Elec. Phys., 46, p. 207
- 11) H.D.Arnold and I.B.Crandell, Phys. Rev. 10, 22 (1917)
- 12) W.G.Ferrel Jr and Y.Haven, J. Appl. Phys. 48, 9 (1977)
- 13) O.Nordhaus and J.Pelzl, Appl. Phys. 25, 221-229 (1981)
- 14) A.Rosencwaig and A.Gersho, J. Appl. Phys. 47, 1 (1976)
- 15) M.J.Adams, B.C.Beadle, A.A.King and C.F.Kirbright, Analyst 101, 553 (1973)
- 16) M.J.Adams and G.F.Kirbright, Analyst 102, 678 (1977)
- 17) R.Floriou, J.Felzl, M.Rosenberg, H.Vargas and R.Wernhardt, Phys. Stat. Sol. (a) 48, K35 (1978)
- 18) J.Mendes Filho, J.E.Moreira, F.E.A.Melo, F.A.Germano and A.S.B.Sombra, Submit to Sol. Stat. Commun. e C.H.A.Fonseca, G.M.Ribeiro, R.Gazzinelli and A.S.Chaves, Sol.Stat.Commun. 46(3), 221 (1983)
- 19) H.Mashiyama, K.Kasebe, S.Tanisaki, Y.Shoroishi and S.Sawada J. Phys. Soc. Japan 47(4), 1198 (1979)
- 20) H.Mashiyama and H.G.Unruh, J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 16, 5009 (1983)

- 21) T.Simonson, I.Denyer and R.Moret, J. de Physique 45, 1257 (1984)
- 22) H.Poulet, J.P.Mathieu, Sol. Stat. Commun. 21, 421 (1977)
- 23) R.K.Shenoy and J.Ramakrishna, J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. 13, 5429 (1980)
- 24) A.R.L.Parada, C.L.Cesar, H.Vargas, J.C.V.de Mattos, A.R.M. Martins e J.Mendes Filho - SBPC - Belo Horizonte (1985); em fase de redação
- 25) A.Rosencwaig, Phys. Today / Sep. 1975/ p.23
- 26) J.W.S.Rayleigh, The Theory of Sound N.Y. Dover Publications
- 27) J.Lighthill, Waves in Fluids, Cambridge University Press
- 28) N.C.Fernelius, Appl. Op. 18,11 / 1 June 1979
- 29) A.Rosencwaig, The Methodology of Photoacoustic Spectroscopy of Solids, Bell Laboratories, 9 June 1976
- 30) P.S.Bechthold, M.Campagna and J.Matzipetros, Opt. Commun. 36, 5, p.369 (1980)
- 31) Landau and Lifchitz, Fluid Mechanics, vol. 6, of course of Theoretical Phys.
- 32) Relaxação Térmica de Portadores em presença do campo magnético. C.A.Lima, M.Ceolin e J.C.V. de Mattos, em fase de redação.
- 33) C.Pichon, M.Le Liboux, D.Fournier, and A.C.Boccara. Appl. Phys. Lett. 35(6) , (1979).
- 34) K.Klein , J.Pelzl and H. Fütterer . Photoacoustic Principles and applications. Ed. H. Coufal, Vieweg Verl. 1981.